



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Dynamika sieci krystalicznej a pojawianie się ferroelektryczności w wolframianie bizmutu Bi_2WO_6 i antyferroelektryczności w niobianie srebra AgNbO_3 i roztworach stałych na jego bazie

Author: Adrian Niewiadomski

Citation style: Niewiadomski Adrian. (2015). Dynamika sieci krystalicznej a pojawianie się ferroelektryczności w wolframianie bizmutu Bi_2WO_6 i antyferroelektryczności w niobianie srebra AgNbO_3 i roztworach stałych na jego bazie. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

UNIwersytet Śląski

Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii

Instytut Fizyki im. Augusta Chełkowskiego

Praca Doktorska

**Dynamika sieci krystalicznej a pojawianie się ferroelektryczności
w wolframianie bizmutu Bi_2WO_6 i antyferroelektryczności
w niobianie srebra AgNbO_3 i roztworach stałych na jego bazie.**

ADRIAN NIEWIADOMSKI

Promotor: prof. dr hab. Antoni Kania

Promotor pomocniczy: dr Dariusz Kajewski

KATOWICE 2015

PODZIĘKOWANIA

Pragnę podziękować moim promotorom: Prof. dr hab. Antoniemu Kani oraz dr Dariuszowi Kajewskiemu za wsparcie i owocne dyskusje, bez których niniejsza praca nigdy by nie powstała.

Chciałbym także wyrazić najgłębszą wdzięczność do wszystkich osób, które pomogły mi w trakcie badań jak również pisania niniejszej pracy a w szczególności pracownikom Zakładu Fizyki Ferroelektryków Instytutu Fizyki UŚ.

SPIS TREŚCI

Wstęp	5
1. Przegląd literatury	9
1.1. Materiały piezoelektryczne, piroelektryczne i ferroelektryczne	10
1.2. Struktura perowskitu	14
1.3. Struktury typu Aurivilliusa	15
1.4. Właściwości ferroelektryczne i przemiany fazowe wolframianu bizmutu Bi_2WO_6	17
1.5. Niobian srebra AgNbO_3 i jego roztwory stałe	21
1.5.1. Przemiany fazowe i struktura krystaliczna niobianu srebra AgNbO_3	21
1.5.2. Właściwości dielektryczne AgNbO_3 i jego roztworów stałych	26
1.5.3. Badania ramanowskie roztworów stałych na bazie AgNbO_3	33
2. Przygotowanie próbek i metody eksperymentalne	36
2.1. Hodowla kryształów wolframianu bizmutu Bi_2WO_6	37
2.2. Przygotowanie ceramiek niestechiometrycznego niobianu srebra $\text{Ag}_x\text{NbO}_{2.5+x/2}$ i roztworów stałych niobianu srebra litu $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$	38
2.3. Metody charakteryzacji próbek	39
2.4. Pomiary dielektryczne i kalorymetryczne	41
2.5. Badania ramanowskiego rozpraszania światła	41

3. Rezultaty pomiarów i dyskusja wyników	43
3.1. Badania monokryształów wolframianu bizmutu Bi_2WO_6	44
3.1.1. Charakteryzacja kryształów Bi_2WO_6	44
3.1.2. Badania dielektryczne kryształów Bi_2WO_6	47
3.1.3. Badania ramanowskiego rozpraszania światła w kryształach Bi_2WO_6	49
Podsumowanie rozdziału	56
3.2. Badania niestechiometrycznego niobianu srebra $\text{Ag}_x\text{NbO}_{2,5+x/2}$	57
3.2.1. Charakteryzacja ceramiek $\text{Ag}_x\text{NbO}_{2,5+x/2}$	57
3.2.2. Badania dielektryczne i kalorymetryczne $\text{Ag}_x\text{NbO}_{2,5+x/2}$	63
Podsumowanie rozdziału	70
3.3. Badania mikrostruktury, właściwości dielektrycznych i dynamiki sieci krystalicznej roztworów stałych $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$	72
3.3.1. Charakteryzacja ceramiek $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$	73
3.3.2. Badania dielektryczne $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$	78
3.3.3. Badania ramanowskie ceramiek $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$	84
3.3.3.1. Badania ramanowskie ceramiki $\text{Ag}_{0,96}\text{Li}_{0,04}\text{NbO}_3$	85
3.3.3.2. Badania ramanowskie $\text{Ag}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{NbO}_3$	94
3.3.3.3. Badania ramanowskie $\text{Ag}_{0,9}\text{Li}_{0,1}\text{NbO}_3$	98
3.3.3.4. Przypisanie modów widm Ramana roztworów stałych na bazie AgNbO_3 drganiom sieci krystalicznej	102
Podsumowanie rozdziału	107
4. Podsumowanie	109
Literatura	111

Wstep

Materiały ferroelektryczne znajdują obecnie szereg zastosowań w przeróżnych obszarach działalności ludzkiej, zaczynając od życia codziennego przez medycynę i motoryzację, po zastosowania militarne i w astronautyce. Materiałami królującymi niepodzielnie pod względem stopnia ich wykorzystania, są materiały bazujące na tytanie baru BaTiO_3 oraz cyrkonianie-tytanie ołowiu $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT). Jednak z powodów ekologicznych używanie toksycznego ołowiu i jego związków, a więc i stosowanie PZT, są coraz bardziej ograniczane i dlatego przemysł oraz nauka poszukują bezołowiowych zamienników tych związków. Do materiałów o dużym potencjale aplikacyjnym należą wolframian bizmutu Bi_2WO_6 (BWO) oraz roztwory stałe niobianu srebra-litu $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (ALN). W obu tych układach wykazano istnienie stanu ferroelektrycznego, charakteryzującego się dużą wartością polaryzacji spontanicznej. Ponadto, oba materiały są interesujące nie tylko z powodu spodziewanych zastosowań, ale także ze względu na zachodzące w nich zjawiska fizyczne.

Oba materiały, znane od ponad 40 lat, stały się materiałami intensywnie badanymi dopiero w ostatnim czasie. Mimo pojawienia się wielu prac dotyczących wolframianu bizmutu i niobianu srebra, do dnia dzisiejszego nie mamy zadowalającej wiedzy odnośnie pochodzenia i natury niezwyklej właściwości tych materiałów. Przykładowo mała liczba prac i rozbieżności między nimi, nie pozwalają ostatecznie rozstrzygnąć natury i ilości występujących w Bi_2WO_6 wysokotemperaturowych przemian fazowych. W przypadku niobianu srebra dyskutowana jest ciągle kwestia pojawiania się fazy ferroelektrycznej. Dynamika sieci krystalicznej jest kluczowa zarówno w zrozumieniu zmian zachodzących w materiale, jak i przyczyn pojawiania się obserwowanych właściwości. Dlatego przeprowadzenie badań ramanowskiego rozpraszania światła powinno pozwolić na związanie dynamiki sieci krystalicznej z ich właściwościami dielektrycznymi. Ponadto badania te, pozwolą porównać dynamikę sieci krystalicznej obu materiałów.

Rezultaty badań rozpraszania Ramana w niobianie srebra jak i w roztworach stałych na jego bazie, były prezentowane przez wielu autorów [1–5]. Pozwoliły one na związanie relaksacyjnych drgań jonów niobu z pojawieniem się wysokiego i szerokiego maksimum temperaturowej zależności przenikalności elektrycznej. Jednakże nie wykazały one istotnej zmiany dynamiki sieci w okolicy ferroelektrycznej przemiany fazowej (w 340 K). Poniżej tej temperatury niobian srebra wykazuje właściwości słabego ferroelektryka. Z kolei na podstawie badań dyfrakcyjnych w fazie tej została mu przypisana centrosymetryczna grupa przestrzenna $Pbcm$ [6–8], która nie dopuszcza pojawienia się stanu ferroelektrycznego.

Eksperymenty dyfrakcji zbieżnej wiązki elektronów z obszaru rzędu kilku nm wskazały ~~one~~ na niecentrosymetryczną grupę przestrzenną $Pmc2_1$ [9]. Oznacza to, że pojawiające się uporządkowanie ferroelektryczne lub ferrielektryczne, jest prawdopodobnie ograniczone do domen o rozmiarach rzędu dziesiątków nanometrów. Biorąc pod uwagę wszystkie badania dyfrakcyjne należy pamiętać, że stan ferro- lub ferrielektryczny jest niewielką modyfikacją występującego w wyższych temperaturach stanu antyferroelektrycznego. Ponieważ rozpraszanie Ramana odzwierciedla lokalną symetrię, dokładne zbadanie niobianu srebra $AgNbO_3$ (AN) w okolicy przemiany ferroelektrycznej, wydaje się być wysoce uzasadnione. Spodziewamy się także, że badania ramanowskie materiałów o zmodyfikowanym składzie chemicznym pozwolą na przypisanie części linii ramanowskich odpowiednim drganiom sieci krystalicznej.

W $AgNbO_3$ występuje strukturalny nieporządek, który silnie modyfikuje jego właściwości dielektryczne. Można przypuszczać, że ten nieporządek jest spowodowany niedoborem srebra wynikającymi ze stosunkowo łatwego rozkładu tlenku srebra w wysokich temperaturach. Wpływ niedoboru srebra na właściwości dielektryczne i przemiany fazowe był jak dotąd badany jedynie w pracy [10], jednakże ta praca nie odpowiedziała na pytanie o źródło strukturalnego nieporządku w sieci krystalicznej $AgNbO_3$. Dlatego zbadanie wpływu nadmiaru i niedoboru srebra na właściwości dielektryczne, strukturę krystaliczną i przemiany fazowe w niobianie srebra jest także częścią niniejszej pracy.

Wprowadzenie do sieci krystalicznej niobianu srebra jonów litu, których przesunięcia z położenia równowagi powodują powstanie dodatkowych elektrycznych momentów dipolowych, prowadzi w konsekwencji do wzrostu polaryzacji spontanicznej i znacznej poprawy właściwości piezoelektrycznych. Współczynnik piezoelektryczny dla kryształów $Ag_{0.9}Li_{0.1}NbO_3$ osiąga wartość 210 pC/N, która jest dużą wartością wśród bezołowiowych piezoelektryków [11,12]. Można oczekiwać, że pojawienie się tych dobrych właściwości piezoelektrycznych jest także związane z dynamiką sieci krystalicznej, która ponadto powinna odzwierciedlać oczekiwany wzrost strukturalnego nieporządku. Jak dotąd brak jest systematycznych badań temperaturowej ewolucji widm Ramana dla tych roztworów stałych. Dlatego zbadanie dynamiki sieci krystalicznej $Ag_{1-x}Li_xNbO_3$ i porównanie jej z dynamiką strukturalnie uporządkowanego ferroelektryka Bi_2WO_6 jest głównym celem przedstawianej rozprawy.

Rozprawa składa się z czterech rozdziałów, z których pierwszy omawia dotychczasową wiedzę na temat badanych w pracy materiałów. Drugi rozdział dotyczy

przygotowania próbek i wykorzystywanych w pracy metod eksperymentalnych. Prezentacja i dyskusja wyników zawarta jest w rozdziale trzecim, składającym się z trzech podrozdziałów. Pierwszy z nich dotyczy badań dielektrycznych i dynamiki sieci krystalicznej monokryształów wolframianu bizmutu, drugi charakteryzacji i badań dielektrycznych oraz termicznych niestechiometrycznego niobianu srebra, a trzeci charakteryzacji, badań dielektrycznych i spektroskopowych roztworów stałych $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$. Ostatni, czwarty rozdział stanowi podsumowanie pracy.

1. Przegląd literatury

1.1. Materiały piezoelektryczne, piroelektryczne i ferroelektryczne

Celem tego rozdziału jest wprowadzenie ogólnych pojęć opisujących materiały ferroelektryczne, a także omówienie stanu wiedzy na temat materiałów badanych w niniejszej pracy. Zostaną również opisane najważniejsze zjawiska, które będą analizowane w późniejszych jej częściach. Podstawowe właściwości materiałów ferroelektrycznych będą przedstawione na podstawie dostępnych monografii [13–20].

Dzięki swoim wyjątkowym właściwościom polarnym, dielektrycznym, piroelektrycznym, piezoelektrycznym, optoelektrycznym i innym, materiały ferroelektryczne znalazły bardzo szeroką gamę zastosowań. Ich specyficzne właściwości są ściśle związane z symetrią ich sieci krystalicznej, a dokładniej z ich strukturą krystaliczną. Materiały krystaliczne możemy przyporządkować do jednej z 32 klas symetrii. Spośród tych klas 11 posiada środek symetrii, przez co nie występuje w nich polaryzacja elektryczna. Jednakże w zewnętrznym polu elektrycznym dochodzi do przemieszczania się jonów, co prowadzi do deformacji kryształu. Zjawisko to nazywamy elektrostrykcją. Odształcenie elektrostrykcyjne jest proporcjonalne do kwadratu natężenia pola elektrycznego.

Kryształy należące do 20 z klas nieposiadających środka symetrii mogą wykazywać stan polarny. W kryształach tych przyłożenie naprężenia mechanicznego powoduje pojawienie się polaryzacji. Zjawisko te nazywamy prostym efektem piezoelektrycznym, a materiały, które je wykazują piezoelektrykami. W tych materiałach obserwuje się także odwrotne zjawisko piezoelektryczne, polegające na odształceniu materiału pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego. Efekt piezoelektryczny opisujemy za pomocą modułów (współczynników) piezoelektrycznych d_{ijk} , będących składowymi tensora trzeciego rzędu, wiążących składowe polaryzacji P_i ze współczynnikami tensora II rzędu naprężeń mechanicznych t_{jk}

$$P_i = d_{ijk} t_{jk} . \quad (1.1)$$

W odróżnieniu od zjawiska elektrostrykcji, w przypadku odwrotnego efektu piezoelektrycznego składowe tensora odształcenia n_{ij} są liniową funkcją natężenia pola elektrycznego E_k

$$n_{ij} = d_{kij} E_k . \quad (1.2)$$

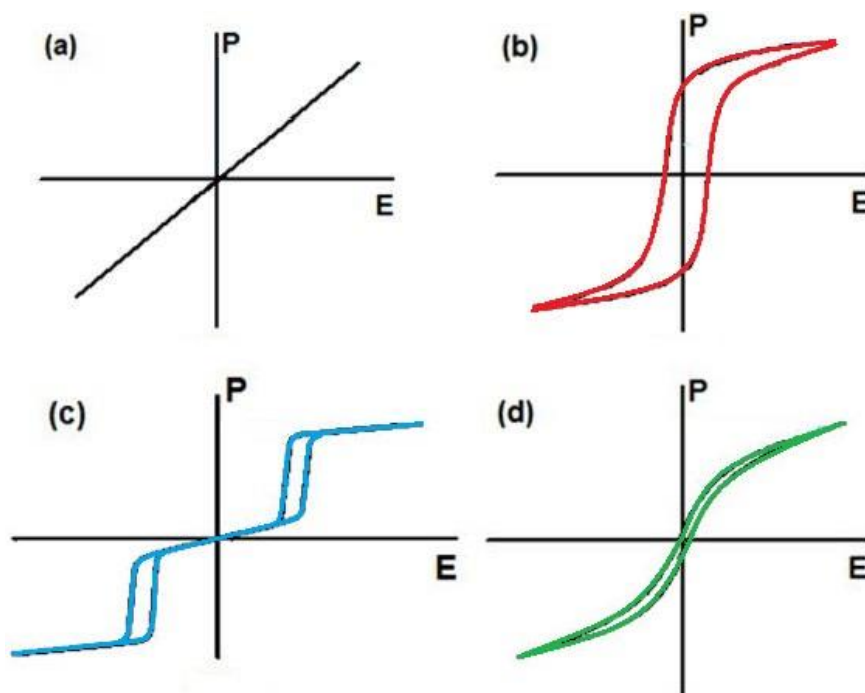
Kryształy należące do 10 klas symetrii, będących podgrupą 20 piezoelektrycznych klas symetrii, posiadają biegunowe osie polarne i w tych kierunkach materiały te wykazują

polaryzację elektryczną. Ponieważ pojawia się ona w nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego nazywamy ją polaryzacją spontaniczną. Ze zmianą temperatury zmieniają się rozmiary komórki elementarnej, a także odległości między jonami, co w konsekwencji prowadzi do zmian polaryzacji i pojawienia się ładunku elektrycznego na powierzchni kryształu. Zjawisko to nazywamy efektem piroelektrycznym, a grupę materiałów wykazujących to zjawisko, piroelektrykami. Efekt piroelektryczny opisujemy za pomocą współczynnika piroelektrycznego p :

$$p_i = \frac{dP_{Si}}{dT}. \quad (1.3)$$

Zjawisko odwrotne czyli zmiany temperatury kryształu pod wpływem przyłożonego do niego pola elektrycznego nazywamy zjawiskiem elektrokalorycznym.

Niektóre z piroelektryków wykazują właściwości ferroelektryczne tj. odwracalność polaryzacji spontanicznej pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego. Proces przepolaryzowania ferroelektryka w zewnętrznym polu elektrycznym, czyli zależność $P(E)$ ma charakter nieliniowy. Zależność ta nazywana jest pętlą histerezy elektrycznej (rys. 1b).



Rys. 1. Pętla histerezy elektrycznej dla a) dielektryka liniowego, b) ferroelektryka, c) antyferroelektryka i d) relaksora ferroelektrycznego (z pracy [21]).

Występowanie makroskopowej polaryzacji w materiałach ferroelektrycznych może być spowodowane dwoma mechanizmami. Pierwszy z nich polega na przesunięciu jonów z położeń neutralnych i w ten sposób utworzeniu elektrycznych momentów dipolowych, a drugi

na uporządkowaniu istniejących już w materiale momentów dipolowych. Wypadkowa wszystkich momentów dipolowych obecnych w jednostce objętości jest polaryzacją materiału ($\vec{P} = 1/V \sum p_i$). Porządkowaniu momentów dipolowych przeciwdziałają ich ruchy cieplne, które w dostatecznie wysokiej temperaturze burzą uporządkowanie ferroelektryczne. Dlatego polaryzację obserwujemy tylko w określonym przedziale temperatur, poniżej temperatury Curie T_C , będącej temperaturą przemiany fazowej ze stanu ferroelektrycznego do stanu paraelektrycznego.

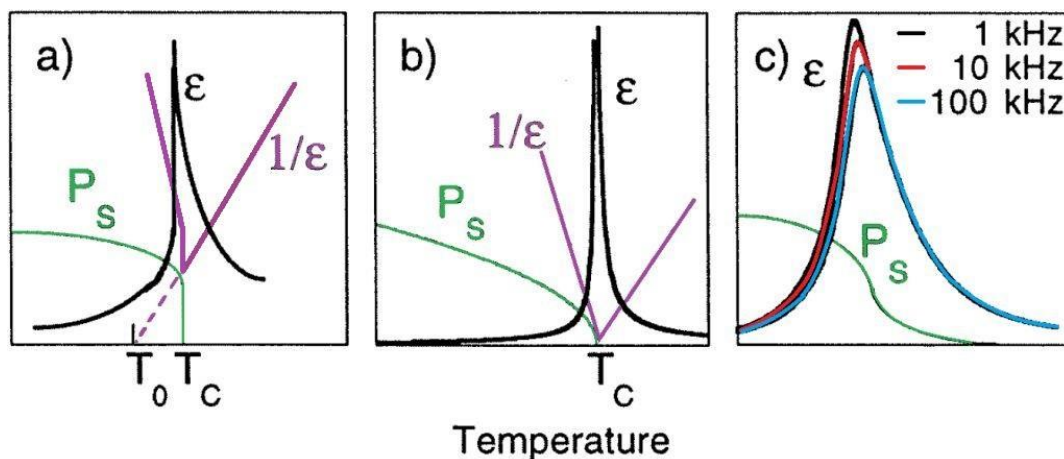
Zgodnie z klasyfikacją termodynamiczną przemiany fazowe w ferroelektrykach można podzielić na przemiany I rodzaju i przemiany II rodzaju. Przy przemianie fazowej I rodzaju występuje skokowa zmiana pierwszych pochodnych potencjału termodynamicznego, energii swobodnej, takich jak: polaryzacja, objętość i entropia, wydzielą się lub jest pochłaniane utajone ciepło przemiany. Natomiast przy przemianie fazowej II rodzaju polaryzacja, objętość i entropia w obszarze przemiany zmieniają się w sposób ciągły, skokowej zmianie ulegają natomiast drugie pochodne potencjału termodynamicznego, takie jak ciepło właściwe, współczynnik rozszerzalności liniowej, współczynnik piezoelektryczny. Zależności polaryzacji spontanicznej i przenikalności elektrycznej od temperatury dla ferroelektryków z przemianą fazową I i II rodzaju, oraz dla relaksora ferroelektrycznego przedstawia rysunek 2.

W temperaturach powyżej temperatury przemiany T_C , w fazie paraelektrycznej, temperaturowa zależność podatności elektrycznej $\chi'(T)$, spełnia prawo Curie-Wiessa (Rys. 2 a i b)

$$\chi'(T) = \frac{C}{T - T_0} \quad (1.4)$$

gdzie ϵ_0 to przenikalność elektryczna próżni, C to stała Curie-Wiessa a T_0 to temperatura Curie-Wiessa. W przypadku przemiany I rodzaju temperatura T_0 jest niższa od T_C , a dla przemiany II rodzaju temperatury te pokrywają się.

Może się zdarzyć, że momenty dipolowe nie są ułożone równolegle jak w przypadku ferroelektryka, a antyrównolegle, i wtedy polaryzacja kryształu znika. Takie uporządkowanie nazywamy antyferroelektrycznym, a materiał antyferroelektrykiem. Antyferroelektryki cechuje m.in. podwójna pętla histerezy elektrycznej (Rys. 1c). Możliwe są także takie układy w których dipole ułożone są antyrównolegle, ale nie znoszą się i pojawia się niezerowa polaryzacja. Taki stan nazywamy ferrielektrycznym, a materiał z takim uporządkowaniem ferrielektrykiem.



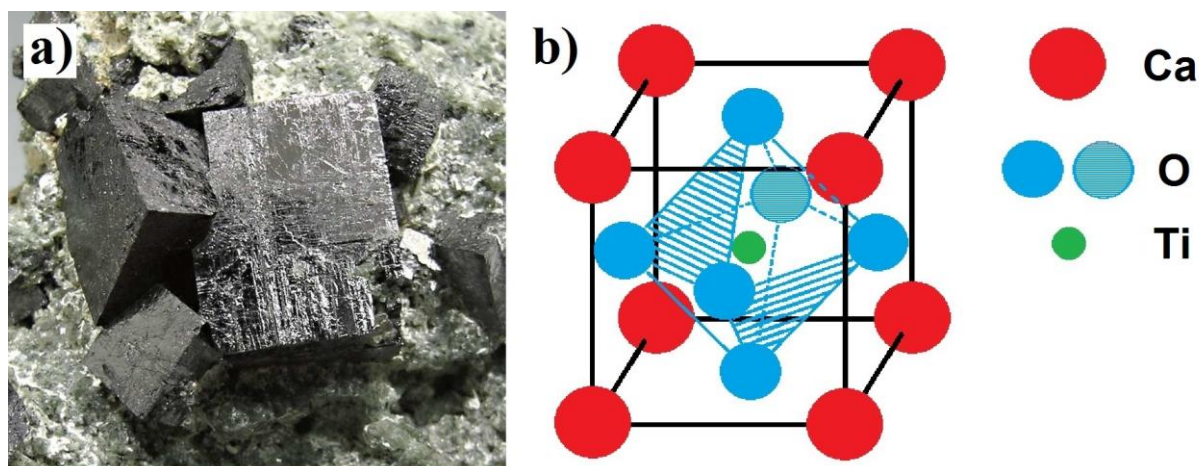
Rys. 2 Temperaturowe zależności polaryzacji spontanicznej P_s i przenikalności elektrycznej ϵ dla ferroelektryka z przemianą fazową I rodzaju (a), II rodzaju (b) i dla ferroelektrycznego relaksora (c). (za pracą [22]).

Odrębną grupę materiałów wykazujących uporządkowanie ferroelektryczne stanowią relaksory ferroelektryczne nazywane także relaksorami. W odróżnieniu od ferroelektryków wykazują one wąską pętlę histerezy elektrycznej, z niewielką wartością polaryzacji pozostałej P_r (rys. 1d), oraz szerokie maksimum temperaturowej zależności przenikalności elektrycznej. Ponadto, to silnie zależne od częstotliwości pola pomiarowego maksimum nie jest związane ze strukturalną przemianą fazową. Właściwości relaksorowe pojawiają się w materiałach, w których obecny jest nieporządek chemiczny. Prowadzi on do powstania przypadkowych pól elektrycznych (ang. random fields), które przeciwdziałają pojawieniu się dalekozasięgowego uporządkowania momentów dipolowych. W temperaturze Burnsa T_d , znacznie wyższej od temperatury maksimum przenikalności elektrycznej T_m , pojawiają się nano-obszary polarne. Z obniżaniem temperatury obszary te rozrastają się i zmienia się ich dynamika. Poniżej temperatury T_f ($T_f < T_m$) skomplikowany układ nano-obszarów polarnych zostaje zamrożony. W przedziale temperatur od T_m do T_d zależność $\epsilon'(T)$ nie spełnia prawa Curie-Wiessa, a poniżej T_m obserwuje się silną dyspersję przenikalności elektrycznej. Najbardziej znanym relaksorem jest $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. Relaksory ferroelektryczne są także bardzo ważnymi materiałami aplikacyjnymi. Przykładowo, w roztworach stałych relaksor-ferroelektryk, obserwuje się między innymi gigantyczny efekt piezoelektryczny, osiągający dla składów z obszaru granicy morfotropowej wartości modułu piezoelektrycznego $d_{33} \approx 2500$ pC/N i współczynnika przetwarzania elektromechanicznego $k_{33} \approx 0.9$ [23].

1.2. Struktura perowskitu

Badany w niniejszej pracy niobian srebra jest materiałem o strukturze perowskitu. Mineral perowskit CaTiO_3 został odkryty w górach Uralu i uzyskał swoją nazwę po rosyjskim mineralogu Lwie Perowskim. Krystalizuje on najczęściej w postaci czarnych, sześciennych kryształów (Rys. 3a). Materiały o strukturze perowskitu popularnie i nieprecyzyjnie nazywane są perowskitami. Mają one ogólną formułę chemiczną ABX_3 , gdzie A i B to kationy o różnym promieniu jonowym a X to anion, najczęściej tlen, ale także fluor, chlor lub brom [24]. Prototypowa komórka elementarna perowskitu o symetrii regularnej jest zwykle przedstawiana w sposób pokazany na rys. 1b. Duże kationy A zajmują naroża sześcianu natomiast w jego środku znajduje się mniejszy kation B, który wraz z sześcioma anionami X, znajdującymi się na ścianach sześcianu, tworzy oktaedr BX_6 . Struktura perowskitu jest niezwykle istotna w fizyce ciała stałego i nauce o materiałach, gdyż w materiałach o tej strukturze występują między innymi takie zjawiska jak nadprzewodnictwo, kolosalny magneto opór, silne sprzężenie magnetoelektryczne, duże przewodnictwo jonowe, efekt elektrooptyczny, generacja drugiej harmonicznej, a także wspomniane wcześniej piezoeffekt i piroeffekt. Wszystkie te zjawiska znalazły niezliczone zastosowania.

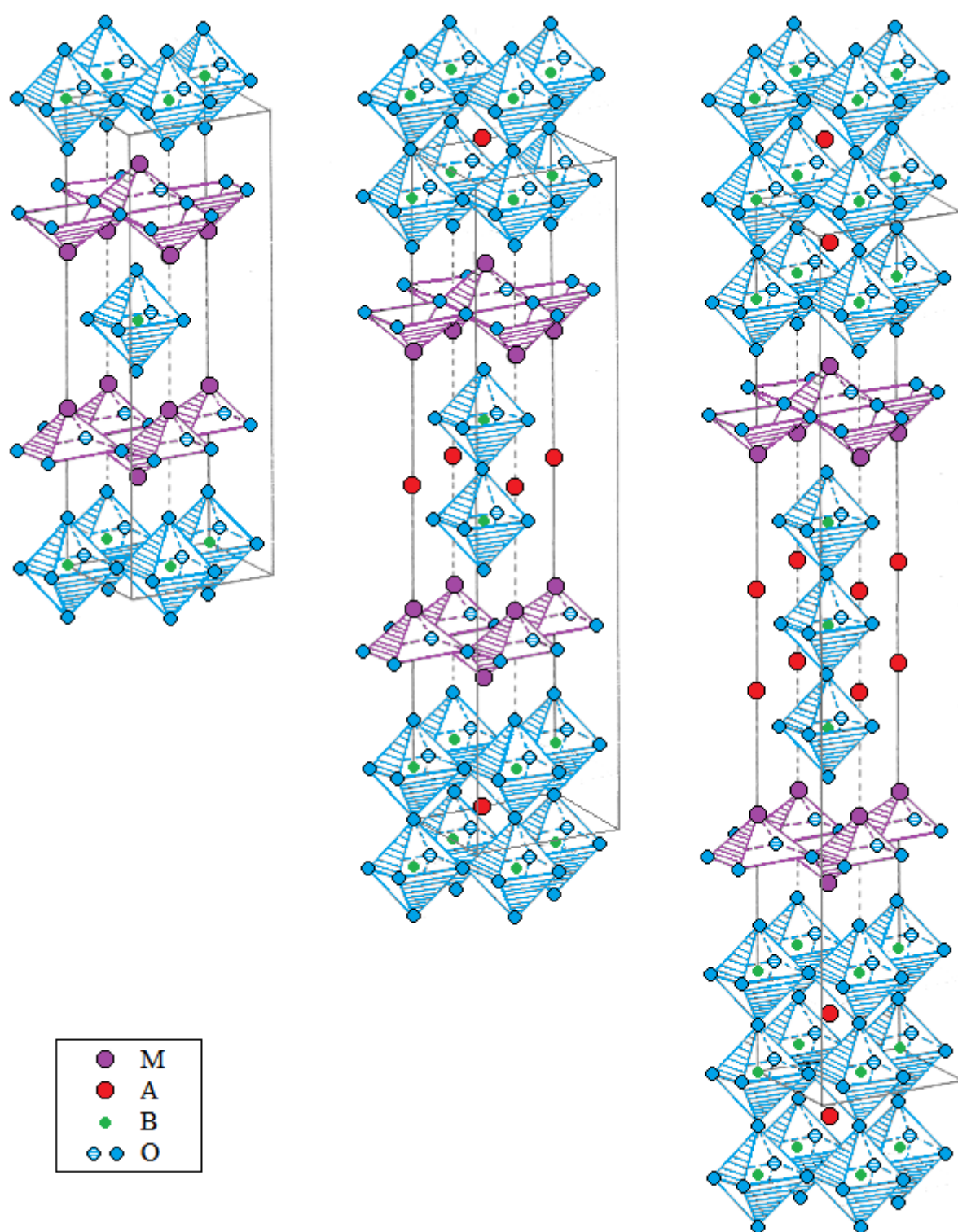
W przypadku niobianu srebra AgNbO_3 kationem A jest jednowartościowy jon srebra Ag^{1+} , kationem B pięciowartościowy niob Nb^{5+} a anionem jest jon tlenu O^{2-} .



Rys. 3a) Perowskit CaTiO_3 , b) wyidealizowana, regularna komórka elementarna struktury typu perowskitu na przykładzie tytanianu wapnia.

1.3. Struktury typu Aurivilliusa

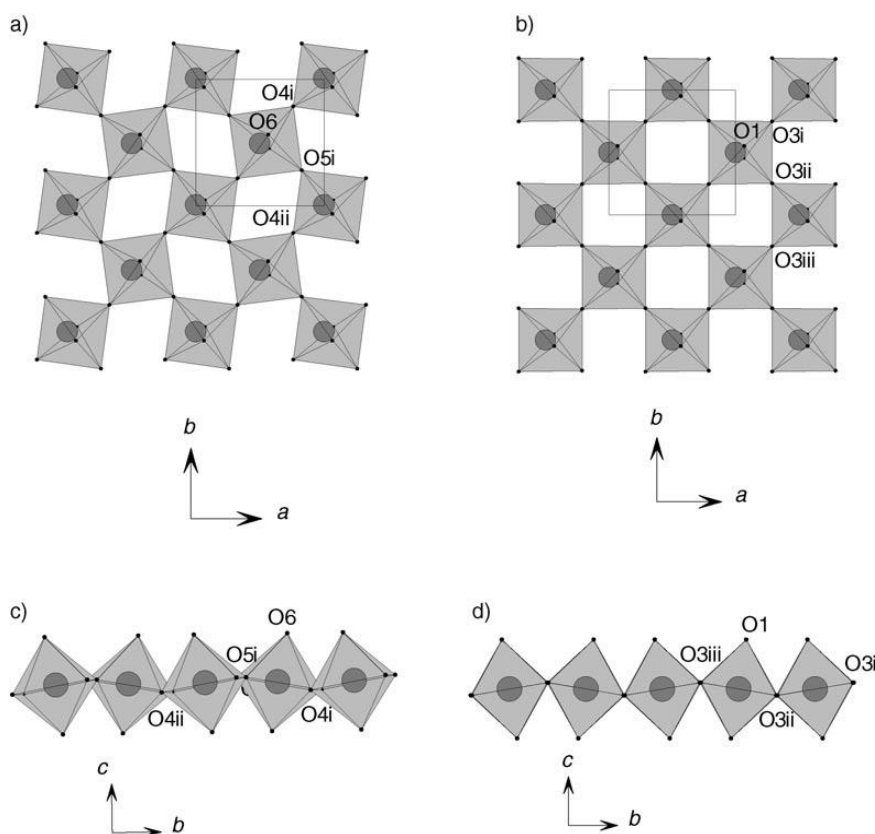
Drugim materiałem badanym w niniejszej pracy jest wolframian bizmutu Bi_2WO_6 (BWO). Należy on do grupy warstwowych perowskitów zwanych rodziną Aurivilliusa, o ogólnym wzorze chemicznym $(\text{M}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, gdzie M to kation, zwykle bizmutu, natomiast A i B to kationy spełniające te same kryteria promieni jonowych i walencyjności co kationy A i B w przypadku materiałów o strukturze perowskitu. Miejsce jonu A mogą zajmować Bi, La, Sr, Ba, Na, K, natomiast miejsca B zajmują zwykle Fe, Ti, Nb, Ta, W i Mo. Materiały te składają się z ułożonych naprzemiennie warstw pseudo fluorytu $(\text{M}_2\text{O}_2)^{2+}$ tworzącego piramidy oraz warstw oktaedrów typu pseudo perowskitu $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$. Warstw oktaedrów może być od jednej do maksymalnie ośmiu (rys. 4) [25]. W fazie paraelektrycznej materiały te mają symetrię tetragonalną z osią c prostopadłą do warstw oktaedrów. W fazie ferroelektrycznej przeważnie wykazują symetrię rombowa, z wektorem polaryzacji leżącym najczęściej w płaszczyźnie równoległej do warstw oktaedrów [26]. Materiały należące do rodziny Aurivilliusa są badane głównie ze względu na ich wysoką temperaturę Curie oraz dużą polaryzację spontaniczną. Najpopularniejszym materiałem należącym z tej grupy jest tytanian bizmutu $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Jest to materiał, dla którego $\text{A}=\text{M}=\text{Bi}$ a $\text{B}=\text{Ti}$, natomiast $m=3$. Dla monokryształów tego związku polaryzacja spontaniczna osiąga wartość $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ w płaszczyźnie a-b i niewielką wartość około $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ wzdłuż osi c, oraz temperaturę Curie wynoszącą 675°C [27]. Wolframian bizmutu Bi_2WO_6 posiada znacznie wyższą temperaturę Curie i największą polaryzację spontaniczną spośród całej rodziny. Ponadto, jego struktura krystaliczna jest jedną z najprostszych wśród struktur typu Aurivilliusa [28,29].



Rys. 4. Wyidealizowane komórki elementarne materiałów należących do rodziny Aurivilliusa dla a) $m=1$, b) $m=2$ i c) $m=3$.

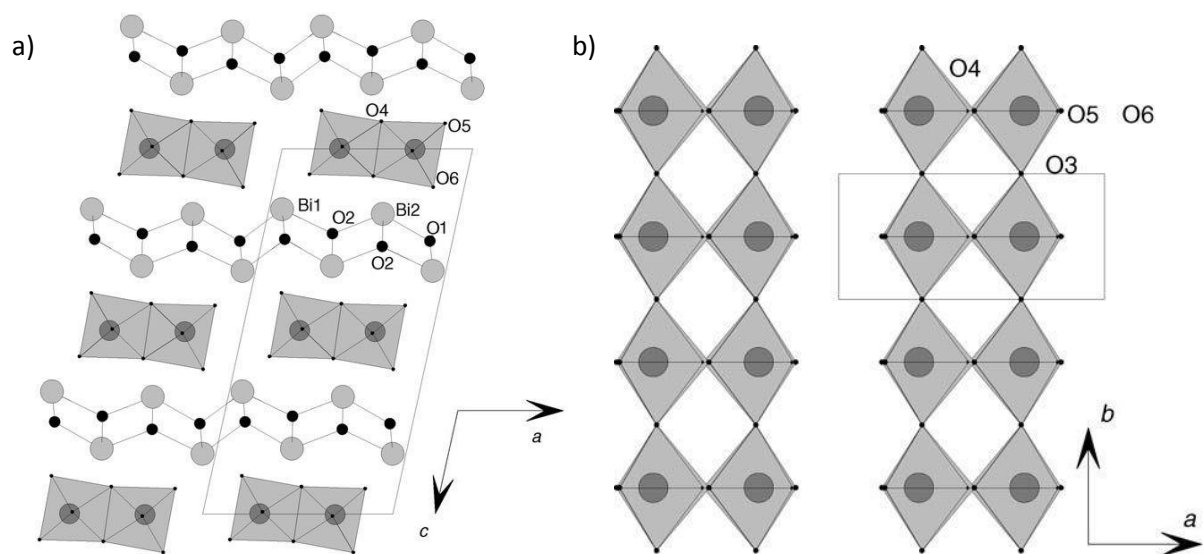
1.4. Właściwości ferroelektryczne i przemiany fazowe wolframianu bizmutu Bi_2WO_6

Wolframian bizmutu jest badany głównie ze względu na jego spodziewane zastosowania. Przykładowo, domieszkowany manganem (2%) cechuje się dużą polaryzacją resztkową $P_r=50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dla monokryształów [30] i około $16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dla ceramiki co powoduje, że staje się on kandydatem do produkcji ferroelektrycznych pamięci RAM [31]. Wykazuje także nienajgorsze, jak na związek nie zawierający ołowiu, właściwości piezoelektryczne ($d_{33}=27 \text{ pC}/\text{N}$, $k_{33}=36\%$ dla monokryształów i $15 \text{ pC}/\text{N}$ dla ceramiki) [31,32], co w połączeniu z niezwykle wysoką temperaturą Curie $T_C = 1223 \text{ K}$ 950°C [33] czyni go atrakcyjnym wysokotemperaturowym piezoelektrykiem. Dobre właściwości piroelektryczne [34] oraz duże przewodnictwo jonowe powyżej 500°C [25] stwarzają dodatkowe możliwości zastosowań [25,35–37]. Jednakże zdecydowanie największe zainteresowanie przyciąga jego aktywność fotokatalityczna [38,39].



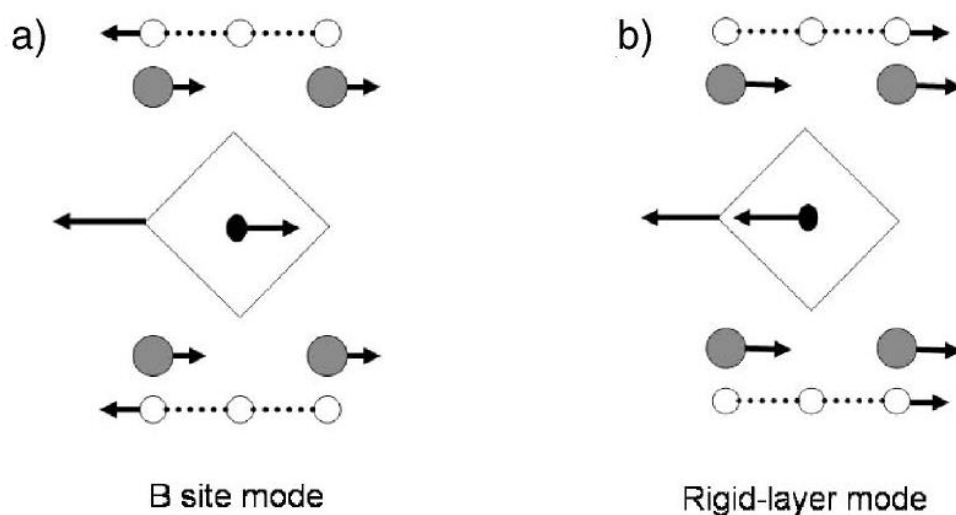
Rys. 5. Warstwy WO_4 . Widok wzdłuż kierunku $[001]$, faza niskotemperaturowa (LT) rys. a i faza IT rys. b. Widok wzdłuż kierunku $[100]$ rys. c faza LT, rys. d faza IT (z pracy McDowell et al. [33]).

BWO jest także interesujący pod względem poznawczym. Jak już wspomniano jest on najprostszym przedstawicielem rodziny Aurivilliusa ($m=1$). Posiada on zatem tylko jedną płaszczyznę oktaedrów WO_4 ułożoną naprzemiennie z warstwami piramid Bi_2O_2 (rys. 5a) [40]. Kationy M i B to odpowiednio bizmut i wolfram. W temperaturze pokojowej Bi_2WO_6 jest ferroelektrykiem o symetrii rombowej z grupą przestrzenną $P2_1ab$ [41–44]. Stałe sieciowe wynoszą $a=5,457$, $b=5,436$, $c=16,427$ Å, a uwielokrotniona komórka elementarna zawiera cztery formuły chemiczne ($Z=4$) [40]. Hipotetycznie struktura ta powstaje z wyidealizowanej wysokotemperaturowej fazy tetragonalnej ($I4/mmm$) przez obniżenie symetrii realizowane przez obroty oktaedrów WO_6 , kolejno wokół osi a i c . Ze wzrostem temperatury wartość kąta, o który obrócone są oktaedry wokół osi c , maleje i w temperaturze 933 K obroty wokół tej osi maleją do zera. W tej temperaturze następuje przemiana fazowa drugiego rodzaju do średiotemperaturowej (IT) ferroelektrycznej fazy rombowej o grupie przestrzennej $B2cb$ (rys. 5). Przy dalszym podgrzewaniu następuje z kolei zmniejszanie się kąta obrotów oktaedrów wokół osi a , który jednak nigdy nie zanika, i zamiast tego w temperaturze 1233 K zachodzi kolejna, rekonstrukcyjna przemiana fazowa pierwszego rodzaju do wysokotemperaturowej (HT) paraelektrycznej fazy o symetrii jednoskośnej i grupie przestrzennej $A2/m$ [33]. Prototypowa tetragonalna faza $I4/mmm$ nigdy nie jest osiągnięta. W fazie wysokotemperaturowej oktaedry nie tworzą już płaszczyzn, a zamiast tego formują one łańcuchy podwójnych oktaedrów ułożone wzdłuż osi b (rys. 6a). Oktaedry wzdłuż łańcucha połączone są wierzchołkami natomiast w kierunku osi a dwa oktaedry dzielą wspólną krawędź (rys. 6b).



Rys. 6. (a) Struktura fazy wysokotemperaturowej HT, (b) Łańcuchy oktaedrów WO_4 . Widok wzdłuż kierunku $[001]$ (z pracy [33]).

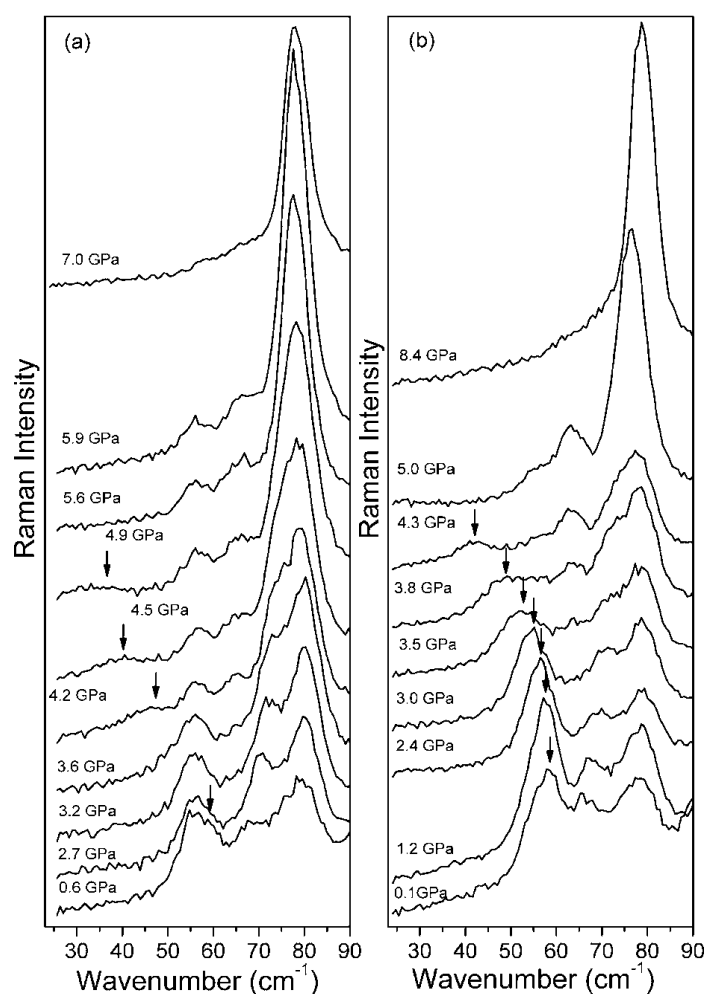
Podobnie jak w pozostałych przedstawicielach rodziny Auriviliusa kierunek polaryzacji spontanicznej leży w płaszczyźnie [110], a konkretnie w kierunku osi a [100] [30]. Powstanie stanu ferroelektrycznego związane jest z przesunięciem jonów W^{6+} względem otaczającego je oktaedru tlenowego oraz przesunięciem płaszczyzn oktaedrów $(WO_4)^{2-}$ względem płaszczyzn piramid $(Bi_2O_2)^{2+}$. Przesunięcia te są efektem mięknięcia dwóch drgań o symetrii E_u . Pierwsze z nich związane z drganiami W względem oktaedru tlenowego nazwano przez analogię do materiałów o strukturze perowskitu *drżaniem jonów B* (ang. B-site mode) (rys. 7a) [45]. Drugie drżanie, typowe dla perowskitów warstwowych, związane z ruchem płaszczyzn $(WO_4)^{2-}$ i $(Bi_2O_2)^{2+}$ względem siebie nazwano *drżaniem sztywnych warstw* (ang. rigid layer mode) (rys. 7b). Warto przypomnieć, że obu opisanym przesunięciom jonów i warstw towarzyszą, w zakresie faz ferroelektrycznych, obroty oktaedrów.



Rys. 7. Mody E_u w wolframianie bizmutu. a) przesunięcie jonu wolframu względem oktaedru tlenowego: B-site mode i b) przesuwanie względne warstw oktaedrów i Bi_2O_2 : Rigid-layer mode (za Machado [45]).

Dla kryształów Bi_2WO_6 przeprowadzono eksperymenty ramanowskiego rozpraszania światła, zarówno w funkcji temperatury jak i ciśnienia hydrostatycznego [28,46,47]. Zaproponowane także przypisanie poszczególnym liniom widma Ramana odpowiadających im drgań sieci krystalicznej [29,48]. W badaniach wysokociśnieniowych zaobserwowano dwie przemiany fazowe dla ciśnień 3.4 i 6.2 GPa [28]. Pierwsza z nich polega na znikaniu obrotów oktaedrów wokół pseudotetragonalnej osi c i jest tą samą przemianą, którą obserwujemy przy normalnym ciśnieniu w temperaturze $T=660$ °C. Druga natomiast jest związana z miękkim

modem widocznym w widmie (Rys. 8). Mod ten został przypisany przesunięciom jonów wolframu W^{6+} [28,46,48] i jest on prawdopodobnie odpowiedzialny za pojawienie się ferroelektryczności. Badania wysokotemperaturowe są utrudnione ze względu na znaczny wzrost tłumienia i niewielką intensywność mięknących modów. Nie rozstrzygnięto jak dotąd ostatecznie, który z modów jest odpowiedzialny za pojawienie się ferroelektryczności w BWO. Dlatego uzasadnione są dalsze badania tego materiału.



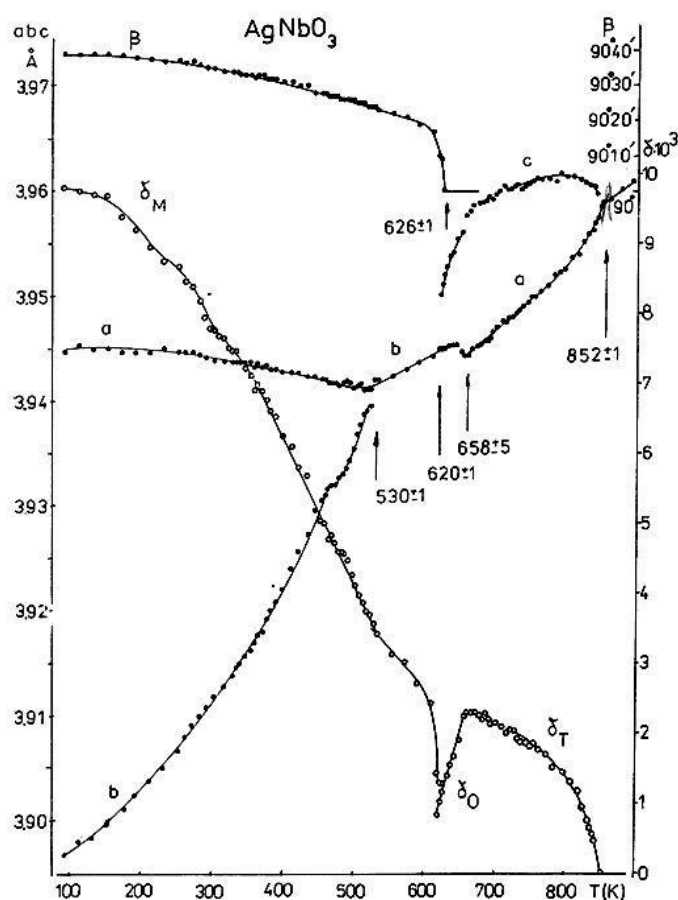
Rys. 8. Ewolucja niskoczęstotliwościowej części widma Ramana BWO w funkcji ciśnienia dla a) zwiększania i b) zmniejszania ciśnienia (za pracą [28]).

1.5. Niobian srebra AgNbO_3 i jego roztwory stałe

Od czasu odkrycia w roku 1958 przez Francomba i Lewisa [49], niobian srebra AgNbO_3 jest intensywnie badany zarówno ze względu na jego spodziewane zastosowania jak i niezwykle i unikalne właściwości fizyczne. W niniejszym podrozdziale omówię, w znacznym skrócie, strukturę krystaliczną, przemiany fazowe i właściwości dielektryczne AgNbO_3 i wybranych roztworów stałych na jego bazie. Na koniec przedstawię niektóre wcześniejsze wyniki badań ramanowskich tych związków.

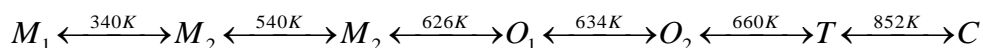
1.5.1. Przemiany fazowe i struktura krystaliczna niobianu srebra AgNbO_3

Mimo że niobian srebra jest materiałem perowskitowym o prostej formule ABO_3 , obserwuje się w nim szereg przemian fazowych. Rys. 9. [7] przedstawia ewolucję parametrów pseudoperowskitowej komórki.

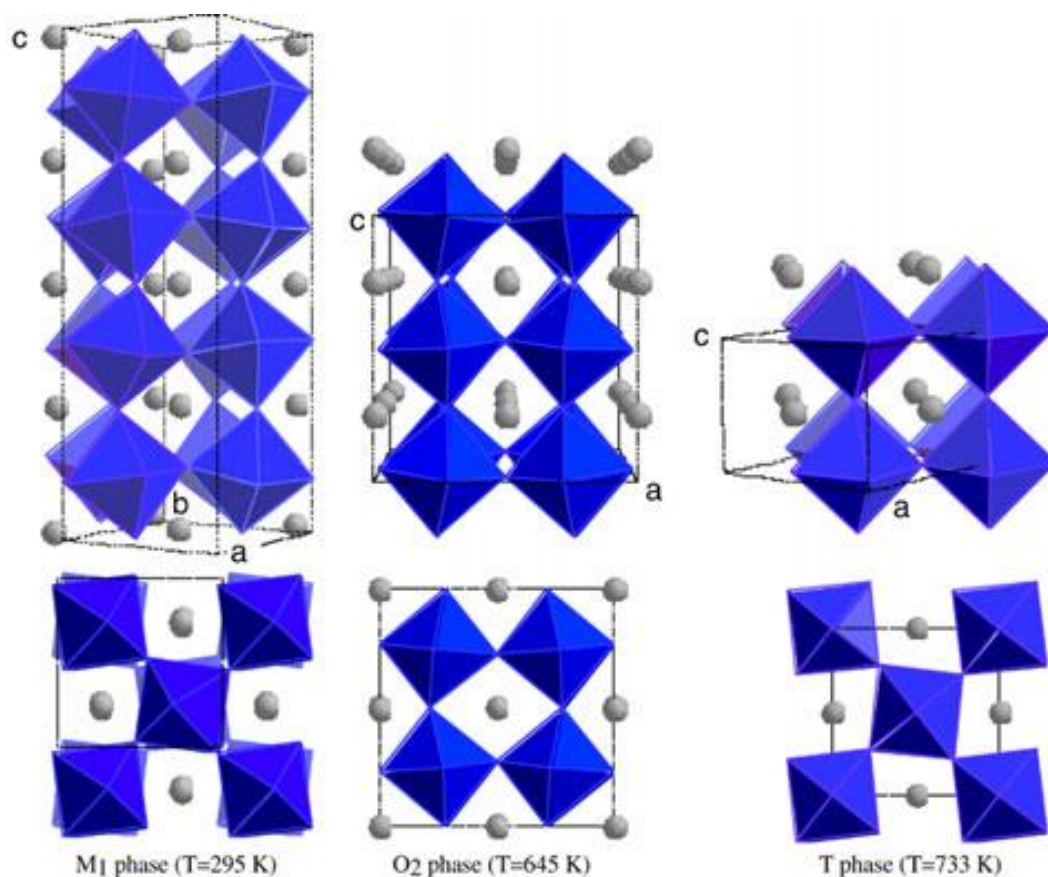


Rys. 9. Temperaturowe zależności parametrów sieci pseudoperowskitu i parametru deformacji δ dla AgNbO_3 (Wykres zaczerpnięto z pracy [7]).

Badania dyfrakcyjne, struktury domenowej, dielektryczne i termicznej analizy różnicowej, wskazały na następującą sekwencję przemian fazowych:



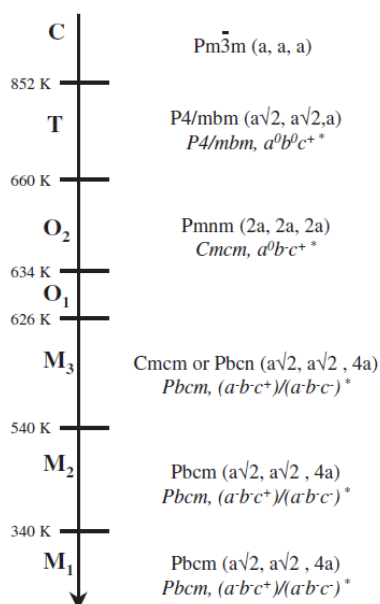
gdzie, M i O oznaczają fazy o symetrii rombowej, odpowiednio w orientacji rombowej i równoległej [50]. Orientacja rombową oznacza, że osie a i b układu rombowego są równoległe do przekątnych podstawy komórki elementarnej układu regularnego, a dla orientacji równoległej osie układu rombowego są równoległe do osi układu regularnego [8]. Wysokotemperaturowe fazy T i C to odpowiednio fazy tetragonalna i regularna. Przemiany między fazami T-C, O₂-T i M₃-O₁ są związane głównie z obrotach oktaedrów tlenowych, których układ dla faz M, O i T zobrażowano na rys. 10.



Rys. 10. Schematyczne przedstawienie obrotów oktaedrów tlenowych w fazach M, O oraz T (za pracą [8]).

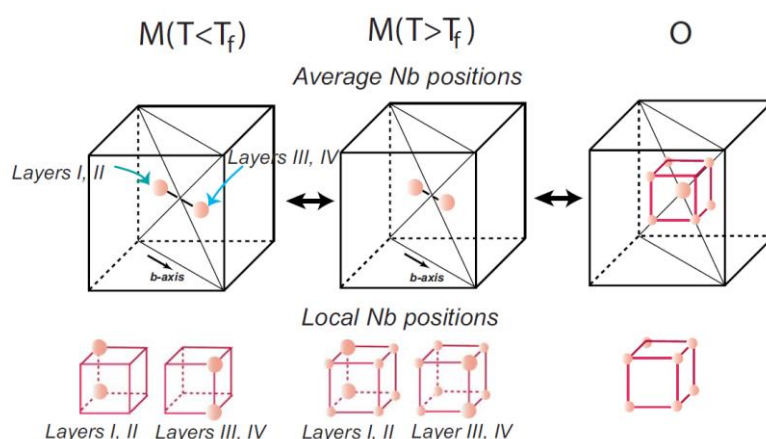
Ponadto podczas przemiany O_2 -T dochodzi do przesunięć jonów srebra, a w trakcie przemiany M_3 - O_1 przesunięcia doznają także jony niobu. Mechanizm przemiany O_1 - O_2 nie jest znany. Omówione powyżej przemiany fazowe pomiędzy fazami M_3 , O_1 , O_2 , T i C, związane z istotnymi zmianami struktury krystalicznej, są obserwowane metodami dyfrakcji rentgenowskiej, elektronów i neutronów [8,51], a ponadto metodami kalorymetrycznymi i przez obserwację struktury domenowej [52]. Widoczne są także w badaniach dielektrycznych.

Natomiast przemiany fazowe w niższych temperaturach, pomiędzy fazami M_1 , M_2 i M_3 , są związane z bardzo subtelnymi zmianami strukturalnymi i dlatego są trudno obserwowalne metodami dyfrakcyjnymi, czy kalorymetrycznymi. Polegają one na zmianach dynamiki i porządkowaniu przesunięć jonów niobu i srebra. Badania przeprowadzone metodami klasycznej dyfrakcji rentgenowskiej i neutronograficznej wskazały, że dla wszystkich faz M, niobian srebra posiada symetrię rombową z grupą przestrzenną $Pbcm$ i uwielokrotnioną komórką elementarną o stałych sieciowych wynoszących $a_c\sqrt{2}$, $a_c\sqrt{2}$ i $4a_c$ gdzie a_c to parametr sieci dla hipotetycznej, regularnej komórki pseudo-perowskitowej, który wynosi w przybliżeniu 4\AA . Formuła chemiczna jest powtórzona w komórce elementarnej ośmiokrotnie ($Z=8$) [8]. W temperaturze pokojowej AgNbO_3 posiada więc taką samą strukturę krystaliczną jak antyferroelektryczny niobian sodu NaNbO_3 [53]. Według notacji Glazera [54] system skręceń oktaedrów można zapisać jako $(a^-b^-c^+)/ (a^-b^-c^-)$ [8]. Symetria, grupa przestrzenna, parametry komórki elementarnej i system obrotów oktaedrów tlenowych dla poszczególnych faz niobianu srebra, wyznaczonych metodami dyfrakcyjnymi, przedstawiono na rys. 11.



Rys. 11. Sekwencja przemian fazowych zachodzących w AgNbO_3 (za pracą [8]).

W celu zbadania faz niskotemperaturowych M , jak również zachodzących pomiędzy nimi subtelnych zmian strukturalnych, angielsko-amerykańska grupa przeprowadziła połączone eksperymenty dyfrakcji promieni rentgenowskich, neutronów i elektronów, oraz wrażliwą na otoczenie lokalne przyprogową absorpcję promieniowania rentgenowskiego (EXAFS) [51]. Analiza rozpraszania dyfuzyjnego elektronów, rozpraszania neutronów metodą PDF (atomic-pair distribution function) oraz profili EXAFS wyraźnie wskazała na różnice między symetrią średnią a lokalną, a przede wszystkim na rolę dynamiki przesunięć jonów Nb w pojawianiu się specyficznych właściwości AgNbO_3 . W fazach O jony niobu są przesunięte w ośmiu kierunkach $[111]_c$ (rys. 12). Przesunięcia te są dynamiczne i z małym zasięgiem korelacji. Średnio jony Nb położone są w centrum oktaedrów. Podobne przesunięcia jonów Ti i Nb zaobserwowano powyżej temperatury Curie w BaTiO_3 i KNbO_3 [55]. W trakcie przemiany O_1 - M_3 (626 K) następuje częściowe antyrównoległe uporządkowanie przesunięć jonów niobu. Jony są teraz średnio przesunięte w kierunkach $[110]_c$ i $[\bar{1}\bar{1}0]_c$ (rys. 12). Dzieje się tak ponieważ podczas przemiany prawdopodobieństwa obsadzeń sześciu, z ośmiu możliwych, położeń maleją, a pozostałe dwa rosną. W miarę obniżania temperatury proces ten pogłębia się, a ponadto rośnie amplituda przesunięć jonów Nb oraz zasięg korelacji ich przesunięć [4,51]. W 540K (przemiana M_3 - M_2) wysokość oktaedrów tlenowych zaczyna maleć i następuje obracanie się lokalnych przesunięć jonów niobu objawiające się spadkiem przesunięcia jonów wzdłuż osi c . Jony niobu są teraz przesunięte wzdłuż $[11]_c$, gdzie $0 \leq l \leq 1$, przy czym l maleje z obniżaniem temperatury [51]. Około 450 K wspomniane wcześniej malejące prawdopodobieństwa obsadzeń sześciu położeń maleje do zera i dochodzi do częściowego zamrożenia przesunięć jonów Nb. Tę temperaturę nazwano temperaturą zamarzania T_f [4,51,56]. W zakresie faz M także połowa jonów srebra doznaje antyrównoległych przesunięć [8]. Antyrównoległe przesunięcia jonów Nb i Ag kreują system antyrównoległych elektrycznych momentów dipolowych, czyli stan antyferroelektryczny w zakresie faz M_2 i M_3 .



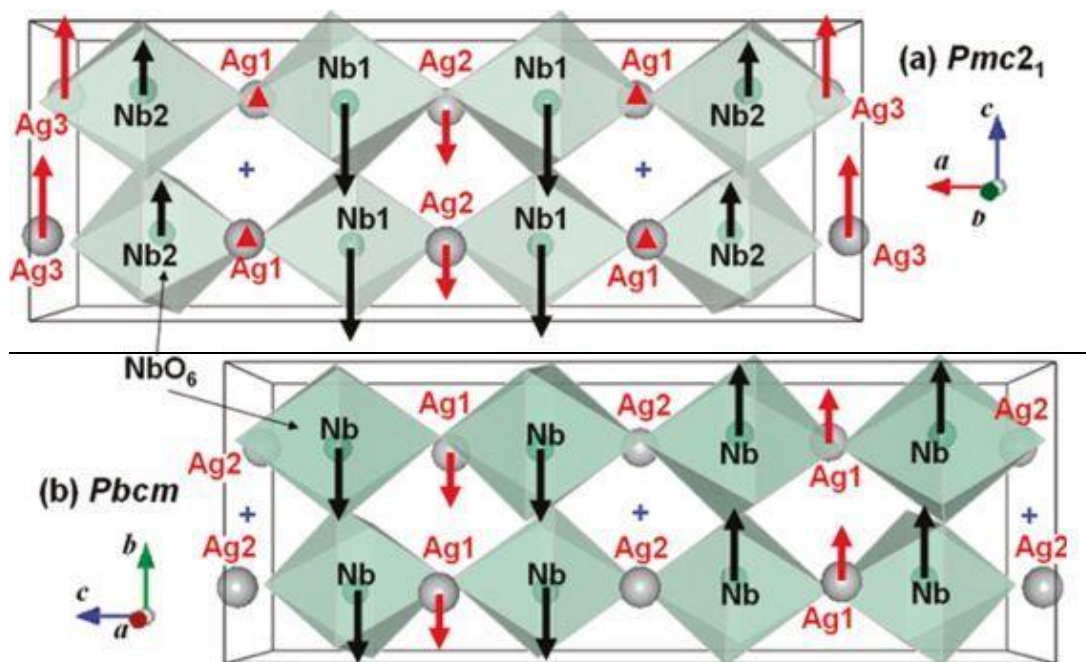
Rys. 12. Schematyczne przedstawienie lokalnych położeń jonów niobu i wynikających z ich superpozycji położeń średnich (za pracą [51]).

Podczas przemiany fazowej M_1 - M_2 (340 K) następuje dalsze porządkowanie w systemie przesunięć jonów Nb i Ag, jednakże pomimo ogromnego postępu dokonanego w pracy [51], nie udało się znaleźć mechanizmu tej przemiany, ani zweryfikować natury ferroelektrycznej fazy M_1 . W zakresie tej fazy przesunięcia jonów Nb w kierunku $[111]_c$ są skorelowane w łańcuchach oktaedrów tlenowych wzdłuż rombowej osi c , lecz nie są skorelowane w łańcuchach prostopadłych. Badania te potwierdziły tym samym istnienie strukturalnego nieporządku we wszystkich fazach M , postulowanego wcześniej na podstawie badań dyfrakcyjnych i spektroskopowych [6,8,57,58].

Problem fazy M_1 polega na tym, że badania dyfrakcyjne wskazują na jej antyferroelektryczną strukturę o centrosymetrycznej grupie przestrzennej $Pbcm$, podczas gdy badania dielektryczne na wykazującą właściwości słabego ferroelektryka. Na podstawie dostępnych na dzisiaj badań, z całą pewnością można powiedzieć, że pojawiająca się ferroelektryczna faza M_1 jest niewielką modyfikacją strukturalną antyferroelektrycznej fazy M_2 .

Eksperymenty dyfrakcji zbieżnej wiązki elektronów (CBED), z obszaru o średnicy kilku nanometrów, w dużym stopniu rozstrzygnęły powyższe sprzeczności [9]. Według autorów pracy wyniki jednoznacznie wskazują na niecentrosymetryczną grupę przestrzenną $Pmc2_1$. Autorzy przeprowadzili także badania neutronograficzne i uzyskali lepsze dopasowanie struktury dla niecentrosymetrycznej grupy przestrzennej. Dla tak dopasowanej struktury krystalicznej, antyrównoległe przesunięcia jonów Nb i Ag nie są ekwiwalentne, w wyniku czego pojawia się wypadkowa polaryzacja (rys. 13). Taki stan uporządkowania

elektrycznego nazywamy stanem ferrielektrycznym. Jeżeli te badania strukturalne zostaną potwierdzone, to niobian srebra będzie prawdopodobnie jedynym, lub jednym z nielicznych, ferrielektrykiem w rodzinie prostych materiałów o strukturze perowskitu. Trudności w detekcji przemiany M_1 - M_2 mogą być tłumaczone bardzo małym rozmiarem domen ferrielektrycznych, spowodowanym istniejącym w materiale strukturalnym nieporządkiem.

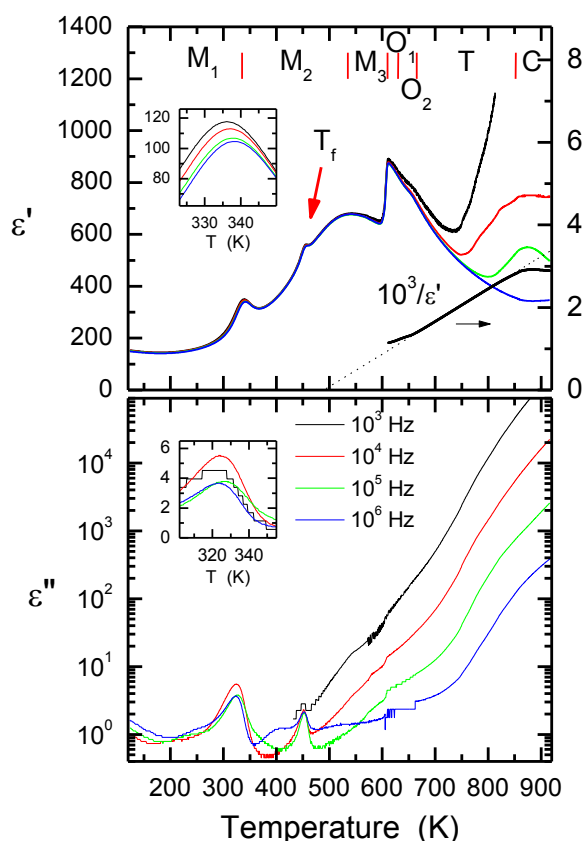


Rys. 13. Schematyczne przedstawienie przesunięć jonów niobu i srebra w fazach a) $Pmc2_1$ i b) w centrosymetrycznej fazie $Pbcm$ [9].

1.5.2. Właściwości dielektryczne AgNbO₃ i jego roztworów stałych

Właściwości dielektryczne roztworów stałych niobianu srebra są intensywnie badane przez wielu autorów [2,6,59–64]. Jest tak zarówno z powodu spodziewanych zastosowań jak i interesującej fizyki. Badany był zarówno efekt podstawienia kationu Ag jak i Nb. Najczęściej badane roztwory stałe niobianu srebra to niobiano-tantalany srebra AgNb_{1-x}Ta_xO₃ (ATN), niobian srebrowo-litowy Ag_{1-x}Li_xNbO₃ (ALN) [5,12,62,65–70], niobian srebrowo-potasowy Ag_{1-x}K_xNbO₃ (AKN) [62,71,72] i niobian srebrowo-sodowy Ag_{1-x}Na_xNbO₃ (ANN) [58,62,64]. W tym podrozdziale zostaną omówione bardzo skrótowo najważniejsze uzyskane wyniki badań AN, ATN i ALN.

Temperaturowe zależności części rzeczywistej ε' i urojonej ε'' przenikalności elektrycznej przedstawiono na rys. 14 [62]. Zależność $\varepsilon'(T)$ wykazuje charakterystyczny kształt, nie obserwowany dla innych ferroelektryków czy antyferroelektryków, który odzwierciedla opisaną powyżej sekwencję przemian fazowych. Powyżej temperatury Curie $T_C = 620$ K, odpowiadającej głównej antyferroelektrycznej-paraelektrycznej (M_3 - O_1) przemianie fazowej, spełnia ona prawo Curie-Weissa. Wskazuje to na paraelektryczną naturę faz O_1 , O_2 , T i C . W temperaturach 630 i w 660K obserwuje się małe anomalie zależności $\varepsilon'(T)$, związane z przemianami fazowymi O_1 - O_2 oraz O_2 - T . W okolicy przemian O_2 - T i T - C (855 K) [73] widoczne są także zmiany nachylenia funkcji $1/\varepsilon'(T)$. Poniżej głównego maksimum przenikalność elektryczna posiada dwa szerokie maksima w temperaturach 340 i 540K, związane odpowiednio z przemianami z fazy ferroelektrycznej/ferrielektrycznej M_1 do fazy antyferroelektrycznej M_2 oraz pomiędzy fazami antyferroelektrycznymi M_2 i M_3 . Proces zamarzania dynamiki jonów Nb w temperaturze $T_f = 450$ K uwidacznia się jako lokalne maksimum (w chłodzeniu) lub punkt przegięcia (w grzaniu) zależności $\varepsilon'(T)$ [74]. Temperaturowa zależność strat dielektrycznych $\varepsilon''(T)$ wykazuje dwa lokalne maksima w temperaturach 340 i 470 oraz skok w 560 K związane odpowiednio z przemianą M_1 - M_2 , temperaturą zamrażania T_f oraz przemianą M_3 - O_1 . Warto zauważyć, że maksima M_1 - M_2 , zarówno części rzeczywistej jak i urojonej przenikalności elektrycznej, zależą od częstotliwości pola pomiarowego, co może wskazywać na relaksorowy charakter fazy ferroelektrycznej. Właściwości ferroelektryczne fazy M_1 były badane w wielu pracach [9,49,67,68,75,76]. W pracy [77] pokazano, że dla pól elektrycznych mniejszych od 110 kV/cm, obserwuje się wąskie pętle histerezy elektrycznej z wartością polaryzacji pozostałej rzędu dziesiątych części $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Dla większych pól elektrycznych obserwuje się podwójne, typowe dla antyferroelektryków, pętle histerezy z polaryzacją indukowaną osiągającą, i to dla ceramicznych próbek, bardzo dużą wartość równą $52\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [77]. Należy dodać, że w pracach [71,78] stwierdzono występowanie dodatkowego maksimum przenikalności elektrycznej w temperaturze około 70 K, mogącego świadczyć o występowaniu dodatkowej przemiany fazowej w obrębie fazy ferroelektrycznej/ferrielektrycznej.

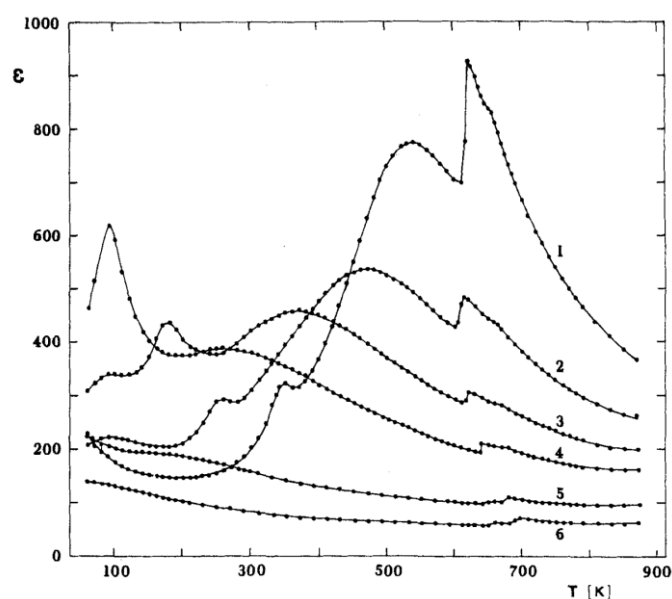


Rys. 14. Temperaturowa zależność rzeczywistej (u góry) i urojonej (na dole) części przenikalności elektrycznej niobianu srebra mierzona podczas chłodzenia (z pracy [62]).

Wysokie i szerokie maksimum przenikalności elektrycznej (M_2 - M_3) mogło by mieć istotne znaczenie dla zastosowań, lecz dla czystego niobianu srebra występuje powyżej 500K. Okazuje się jednak, że podstawienie tantalu w miejsce niobu powoduje obniżanie się temperatury tego maksimum tak, że dla $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ występuje już w zakresie temperatury pokojowej (Rys. 15) [79]. Pomiary dielektryczne w zakresie mikrofal (1 ÷ 2 GHz) w okolicy temperatury pokojowej pokazały, że roztwory stałe ATN o zawartości tantalu $0.46 \leq x \leq 0.6$ wykazują jednocześnie dużą ($\epsilon \approx 400$) i stabilną temperaturowo ($\Delta\epsilon / \epsilon = 0 - 0.04$ dla $-40 - 60$ °C) przenikalność elektryczną, niewielkie straty i tym samym wysoki współczynnik dobroci ($Q_f = 860$ GHz) [6,59]. Te właściwości stwarzają realne możliwości zastosowań ceramiki ATN w urządzeniach mikrofalowych, przykładowo jako filtrów [60]. Niskoczęstotliwościowe, mikrofalowe i submilimetrowe badania dielektryczne oraz badania spektroskopowe w podczerwieni wskazały, że w bardzo szerokim zakresie częstotliwości (1 kHz-100 GHz) roztwory stałe $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$, dla nieferroelektrycznych faz, wykazują zaniedbywalną dyspersję dielektryczną [2,6,59,62]. Dyspersja obserwowana w obszarze submilimetrowym

jest związana z modelem relaksacyjnym, którego wkład do podatności elektrycznej jest odpowiedzialny za pojawianie się szerokiego maksimum przenikalności dielektrycznej w pobliżu przemiany M_2 - M_3 [3]. Ten, pojawiający się w szerokim przedziale temperatur, mod jest związany z opisaną powyżej dynamiką jonów Nb/Ta [4,51] i był wcześniej obserwowany jako pik centralny w widmie Ramana kryształów ATN [1,80,81].

Jak wynika z rys. 15, podstawianie jonów niobu tantalem powoduje poza przesuwaniem maksimum przenikalności (M_2 - M_3) w kierunku niskich temperatur, także jego znaczne poszerzenie. Także ferroelektryczna przemiana fazowa M_1 - M_2 przesuwana się w stronę niskich temperatur, a maksimum z nią związane silnie rośnie. Z kolei skok $\epsilon'(T)$ związany z przemianą M_3 - O_1 maleje i przesuwana się nieznacznie w kierunku wyższych temperatur.



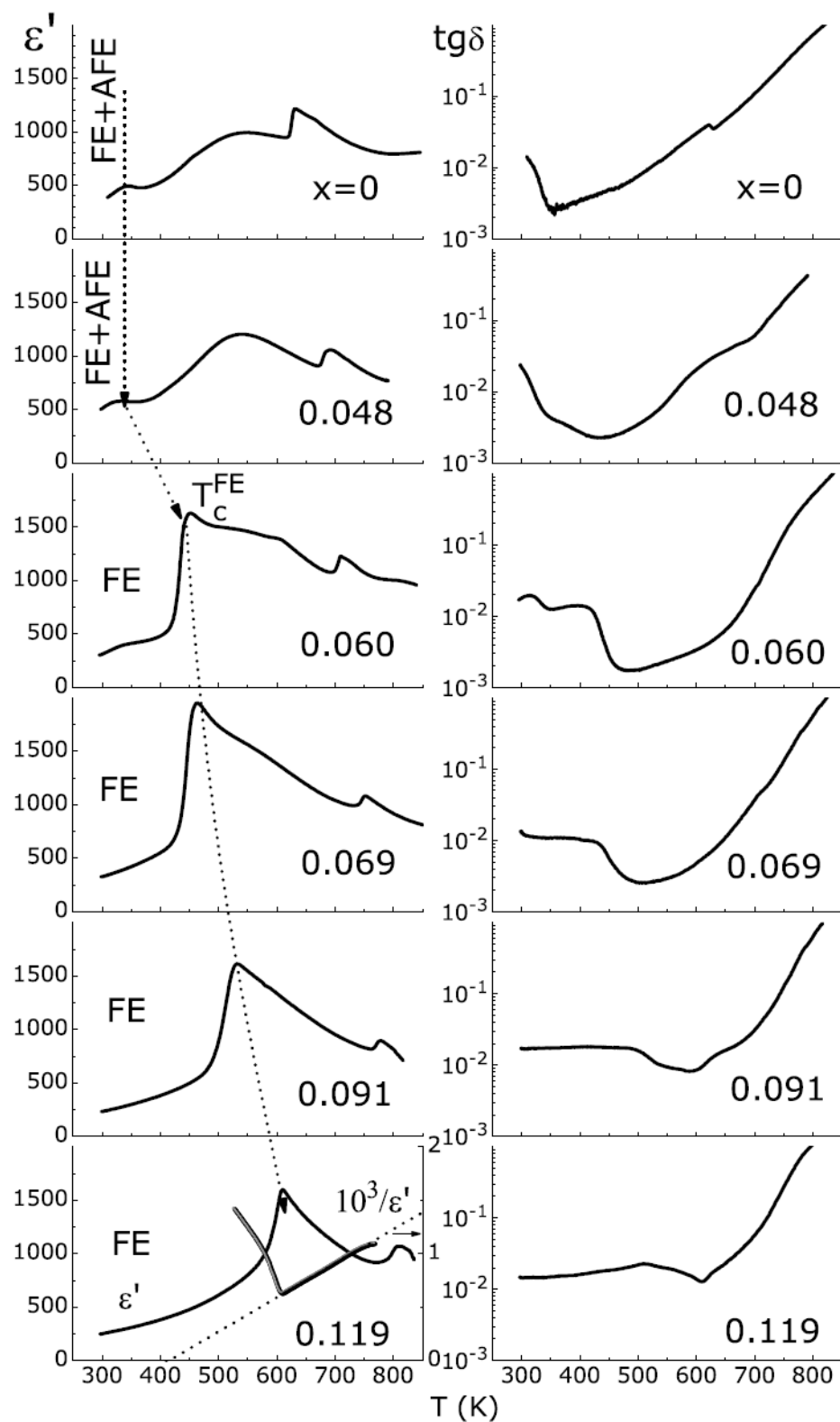
Rys. 15. Przenikalność dielektryczna roztworów stałych $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ w funkcji temperatury. Numery 1, 2, 3, 4, 5 i 6 oznaczają odpowiednio $x=0$; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 i 1. Wykres zaczerpnięto z pracy [79].

Drugim roztworem stałym, który zostanie tutaj scharakteryzowany, jest badany przeze mnie niobian srebra litu $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$. Z tym roztworem stałym wiąże się nadzieję, że będzie on jednym z bezołowiowych zamienników PZT. Na podstawie przewidywań teoretycznych [82] i zmierzonej dużej wartości polaryzacji [11,83] oczekuje się pojawienia w nim dobrych właściwości ferroelektrycznych i elektromechanicznych już dla niewielkiej koncentracji litu. Stan o wysokiej aktywności piezoelektrycznej został przewidziany dla materiałów o strukturze perowskitu, w której jonem A jest srebro [82]. Autorzy sugerują, że wysokie współczynniki piezoelektryczne w PZT, wynikają między innymi z silnej hybrydyzacji jonu ołowiu z tlenem. W strukturze perowskitu, gdzie jon A to jon srebra, również obserwujemy

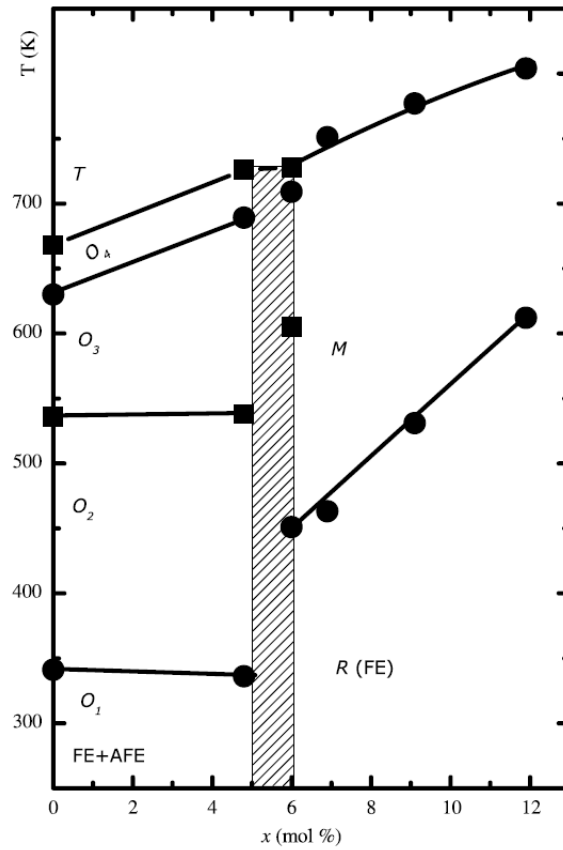
silną hybrydyzację wiązania srebra z tlenem. Ponadto, zastąpienie srebra dużo mniejszym jonem litu, pozwala na przemieszczenie ładunków i tworzenie dodatkowych momentów dipolowych [84]. Podstawienie niewielkiej ilości Li do kwantowego paraelektryka KTaO_3 [85], czy antyferroelektryka NaNbO_3 [86] powoduje pojawienie się właściwości ferroelektrycznych.

Do dzisiaj ukazało się tylko kilka prac dotyczących właściwości dielektrycznych, piezoelektrycznych i przemian fazowych roztworów stałych ALN [12,62,65,66,68,69,83,87,88]. Można zauważyć istotne różnice pomiędzy prezentowanymi w nich rezultatami badań. Wynika to z dwóch powodów. Pierwszy związany jest z ich technologią i łatwością ucieczki litu. Drugi powód, na który wskazują autorzy, wiąże się z wpływem historii pomiaru na otrzymywane temperaturowe zależności właściwości fizycznych i temperatury przemian fazowych. Rys. 16 przedstawia temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej zmierzone dla kryształów ALN [83]. Są one w dobrej zgodności z rezultatami otrzymanymi dla próbek ceramicznych [65,87] i wydają się być najbardziej wiarygodnymi. Sporządzony na podstawie tych pomiarów diagram fazowy jest przedstawiony na rys. 17. Rys. 16 i 17 wskazują, że roztwory stałe $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ o $x \leq 0.05$, wykazują sekwencję i naturę przemian fazowych charakterystyczne dla czystego AgNbO_3 . Składy o $x \geq 0.06$ wykazują inną sekwencję przemian fazowych i inny typ uporządkowania elektrycznego. W temperaturze pokojowej posiadają symetrię romboedryczną i są normalnymi ferroelektrykami. Większość prac wskazuje granicę fazową dla koncentracji x z przedziału 0.05 – 0.06.

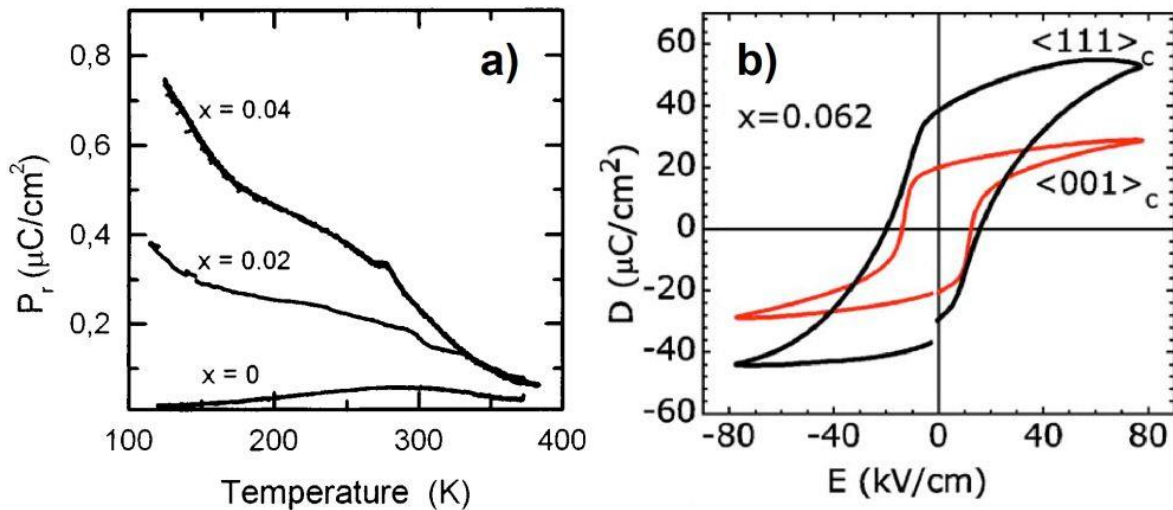
Rys. 18 przedstawia temperaturowe zależności polaryzacji pozostałej dla ceramiki o $x \leq 0.04$ [65] oraz pętle histerezy dla monokryształu ALN o zawartości litu $x=0.062$ o polaryzacji pozostałej sięgającej wartości $40\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [11]. Zmierzone przez tę grupę moduły piezoelektryczne d_{33} kryształów ALN o $x > 0.06$, są większe od 160 pC/N, a największą wartość 210 pC/N uzyskano dla $\text{Ag}_{0.914}\text{Li}_{0.086}\text{O}_3$ [11]. Inna grupa japońska uzyskała z kolei dla kryształów $\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{O}_3$ wysoki współczynnik sprzężenia elektromechanicznego $k_{31} = 70.5\%$ i moduł piezoelektryczny $d_{31} = 130$ pC/N, [69]. Widzimy więc, że roztwory stałe $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ stanowią klasę materiałów o obiecujących właściwościach elektromechanicznych.



Rys. 16. Temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej i strat zmierzone dla ceramiek $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (z pracy [83]).



Rys. 17. Diagram fazowy zaproponowany dla roztworów stałych $Ag_{1-x}Li_xNbO_3$. Zakreślony obszar oznacza granicę faz. T, O, R i M oznaczają odpowiednio fazy tetragonalną, rombową, romboedryczną i jednoskośną (na podstawie [83]).



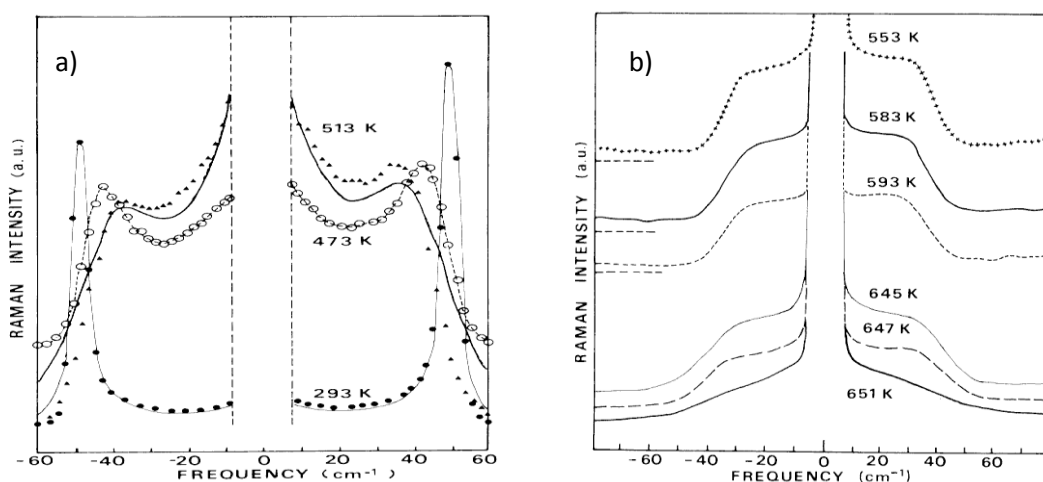
Rys. 18. a) Temperaturowe zależności polaryzacji resztkowej dla ceramiek $Ag_{1-x}Li_xNbO_3$ (z pracy [65]). b) Pętle histerezy dla monokryształu ALN dla $x=0.062$ (z pracy [11]).

1.5.3. Badania ramanowskie roztworów stałych na bazie AgNbO_3

W tej części zostaną przedstawione najważniejsze rezultaty dotyczące dynamiki sieci krystalicznej AgNbO_3 i roztworów stałych $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$, uzyskane metodą ramanowskiego rozpraszania światła [1,57,76,80,81,89,90].

Badania kryształów AgNbO_3 [1,80] pokazały, że w widmie Ramana oprócz modów fononowych, w szerokim przedziale temperatur (473-643 K, rys. 19) pojawia się pik centralny. Jest to unikalne zachowanie. W innych materiałach o strukturze perowskitu, przykładowo w KNbO_3 i PbTiO_3 centralny komponent jest obserwowany tylko w otoczeniu przemian fazowych [91,92]. Rys. 19 przedstawia temperaturową ewolucję niskoczęstotliwościowej części widma Ramana, która zawiera jeden mod fononowy, o liczbie falowej bliskiej 50 cm^{-1} oraz pik centralny. Intensywność i częstotliwość modu fononowego maleją ze wzrostem temperatury, a jego szerokość i związane z nim tłumienie, rosną. Intensywność pik centralnego rośnie z temperaturą, dla temperatur poniżej 513 K (rys. 19a), a następnie zaczyna maleć (rys. 19b). Mod fononowy wykazuje cechy miękkiego drgania i zanika w okolicy przemiany $\text{O}_2\text{-T}$ (650 K).

Do analizy widm zastosowano model tłumionego oscylatora sprzężonego z relaksatorem [93,94]. Pik centralny związany jest z drganiami relaksacyjnymi. W zgodzie z wizualną analizą widm, obliczona intensywność pik centralnego osiąga maksimum w okolicy przemiany $\text{M}_2\text{-M}_3$ (540 K), w której przenikalność elektryczna wykazuje szerokie maksimum.

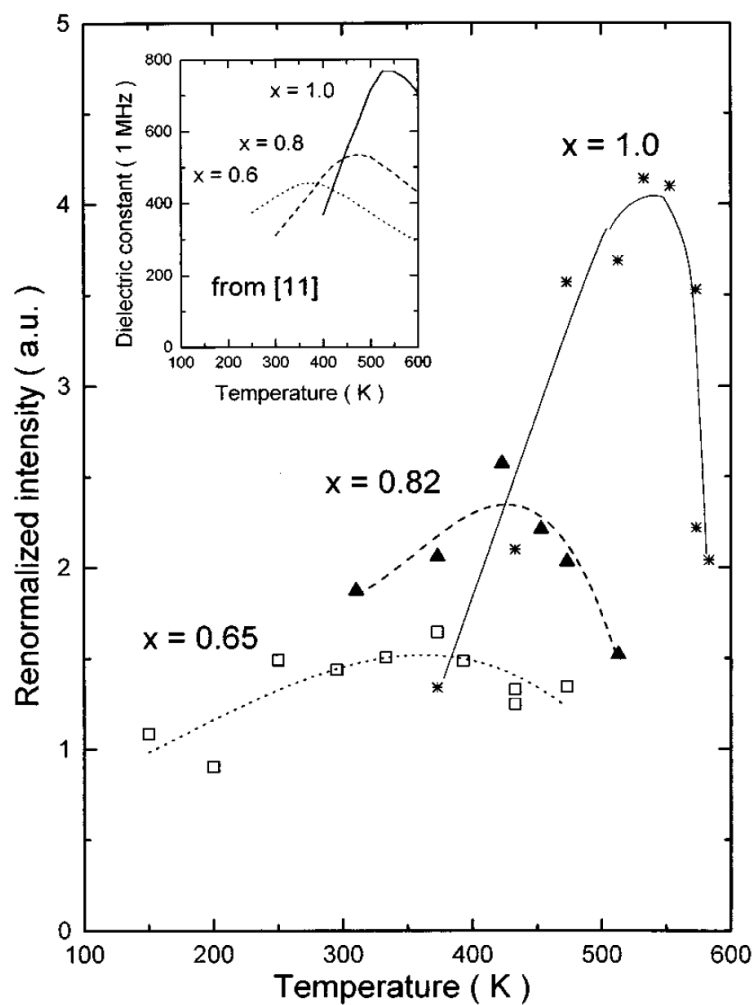


Rys. 19. Ewolucja temperaturowa niskoczęstotliwościowej części widna Ramana AgNbO_3 a) dla temperatur poniżej 513 K i b) powyżej 513 K w pobliżu przemian $\text{M}_3\text{-O}_1$ i $\text{O}_2\text{-T}$ (z pracy [1]).

Eksperymenty ramanowskiego rozpraszania światła przeprowadzono także dla kryształów roztworów stałych $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ [3,57]. Pokazały one, że część niskoczęstotliwościowa widm ma podobny charakter do obserwowanego dla niobianu srebra. Podobnie jak w AN, w szerokim przedziale temperatur pojawiają się w nich intensywny pik centralny, z tą jednak różnicą, że ze wzrostem koncentracji tantalu jego maksimum intensywności przesuwa się w stronę niższych temperatur i poszerza się przedział temperatury jego występowania [3,57]. W widmie Ramana tantalanu srebra AgTaO_3 pik centralnego już się nie obserwuje [95,96]. We wcześniejszych pracach do dopasowania niskoczęstotliwościowej ($0 \div 60 \text{ cm}^{-1}$) części widm, podobnie jak w przypadku niobianu srebra, stosowano model oscylatora tłumionego sprzężonego z relaksatorem [57]. W nowszych badaniach, użyto model zawierający relaksator i niesprężony z nim tłumiony oscylator, oraz model zawierający ponadto dodatkowy tłumiony oscylator ($\sim 35 \text{ cm}^{-1}$) o parametrach niezależnych od temperatury [3]. Niezależnie od przyjętego modelu, temperaturowa zależność intensywności pików centralnego, dla wszystkich badanych stężeń, bardzo dobrze koresponduje z szerokim maksimum przenikalności elektrycznej (rys. 20) [3]. Na tej podstawie połączono to maksimum z widocznym w widmie Ramana modelem relaksacyjnym, który ponadto związane z dynamiką jonów Nb/Ta. Innymi słowy, wkład tego modu do podatności elektrycznej jest odpowiedzialny za pojawianie się szerokie maksimum $\epsilon'(T)$ (M_2 - M_3) niobianu srebra i roztworów stałych $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ [3,57,97]. Ta interpretacja została później potwierdzona badaniami spektroskopii dielektrycznej tych roztworów [2] i badaniami lokalnej struktury AgNbO_3 i $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ [4,51].

Do dzisiaj brak jest systematycznych badań dynamiki sieci krystalicznej roztworów stałych $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$, pomimo iż jest ona kluczowa w zrozumieniu pojawiających się interesujących właściwości tych materiałów. Badania ramanowskie ALN przeprowadzono tylko dla dwóch temperatur, i tylko dla częstości większych od 50 cm^{-1} [5]. Dlatego zbadanie dynamiki sieci krystalicznej tych roztworów stałych jest jednym z głównych celów niniejszej pracy.

Modyfikowany i niemodyfikowany niobian srebra jest także intensywnie badany ze względu na wysoką aktywność foto-katalityczną [98,99].



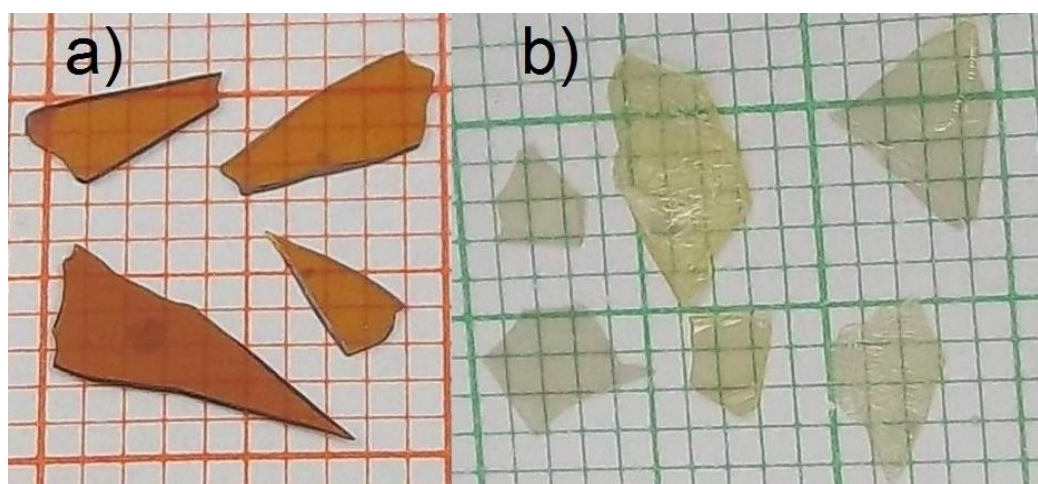
Rys. 20. Ewolucja temperaturowa intensywności piku centralnego dla różnych stężeń ATN (za pracą Fortin et al. [3]). Wstawka przedstawia przenikalności dielektryczne w okolicach przeniany M_2 - M_3 .

2. Przygotowanie próbek i metody eksperymentalne

2.1. Hodowla kryształów wolframianu bizmutu Bi_2WO_6

Kryształy Bi_2WO_6 zostały wcześniej wyhodowane przez prof. dr hab. Antoniego Kanię przy użyciu metody hodowli z wysokotemperaturowych roztworów (ang. flux) [100]. Metodę tą wybrano, ponieważ pozwala ona przesunąć zakres krystalizacji do temperatur poniżej temperatury topnienia, a w tym przypadku poniżej temperatury rekonstrukcyjnej przemiany fazowej $B2cb \rightarrow A2/m$ (1233 K). Tak otrzymywane kryształy BWO są lepszej jakości od uzyskiwanych metodą Czochralskiego [101] i z reguły monodomenowe [102].

Kryształy BWO otrzymano stosując częściowo zmodyfikowane wcześniejsze technologie [103,104]. Użyto dwóch różnych rozpuszczalników: $\text{NaVO}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ i NaWO_4 . Kryształy otrzymane przy użyciu pierwszego rozpuszczalnika będą nazywane BWO-A, a przy użyciu drugiego BWO-B. Wykorzystano następujące odczynniki Bi_2O_3 (99,9+), B_2O_3 (99), Na_2CO_3 (99,99), Nb_2O_5 (99,9), V_2O_5 (99,9) oraz WO_3 (99,99+). Mieszaniny wyjściowe zważono w następujących stosunkach molowych: 2/3/0,1 ($\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{NaVO}_3/\text{B}_2\text{O}_3$) w przypadku BWO-A oraz 1/3 ($\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{NaWO}_4$) dla kryształów BWO-B. Mieszaniny zostały umieszczone w zamkniętym platynowym tyglu i wygrzewane w temperaturze 1223 K przez 3 godziny, podczas których nastąpiło rozpuszczenie składników. Następnie temperaturę obniżano szybko (20 K/h) do 1173 K, a potem wolno (1,6 K/h) do temperatury 1033 K. W tej temperaturze wylano pozostały roztwór, a tygiel wraz z kryształami schładzano (100 K/h) do temperatury pokojowej.



Rys. 21. Zdjęcia kryształów Bi_2WO_6 ; a) BWO-A, b) BWO-B.

Pozostałości rozpuszczalnika usuwano poprzez wytrawienie w gorącej wodzie, a następnie w rozcieńczonym roztworze wodnym kwasu octowego. Otrzymane kryształy BWO-A były jasnoczerwone, przezroczyste i w kształcie trójkąta ostrokątnego o rozmiarach do $10 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ (Rys. 21a), a kryształy BWO-B przezroczyste, jasnozielone i w kształcie płytek o wymiarach do $10 \times 6 \times 0,5 \text{ mm}^3$. Ściany $\{001\}$ obu typów kryształów były idealnie wykształcone.

2.2. Przygotowanie ceramiek niestechiometrycznego niobianu srebra $\text{Ag}_x\text{NbO}_{2.5+x/2}$ i roztworów stałych niobianu srebra litu $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$

Zsyntezowano ceramiki $\text{Ag}_x\text{NbO}_{2.5+x/2}$ (AN_x) o następujących nominalnej zawartości srebra $x=0,95; 0,98; 1; 1,02; 1,05$. Dalej ceramiki te będą nazywane odpowiednio AN95, AN98, AN100, AN102 i AN105. Ceramiki otrzymano metodą reakcji w fazie stałej [105,106]. Jako substratów użyto proszków tlenku srebra Ag_2O (99,5%) i tlenku niobu Nb_2O_5 (99,99%). Odważone we właściwych proporcjach molowych proszki dokładnie wymieszano w młynie kulowym, sprasowano, a następnie poddano spiekaniu w temperaturze 1123 K przez 3 godziny. Rozdrobniony i zmielony produkt spiekania został sproszkowany ponownie sprasowany i poddany spiekaniu w 1323 K przez 3 godziny. Następnie procedurę powtórzono, przy czym końcową syntezę przeprowadzono w 1373 K (3 h). W celu zminimalizowania dekompozycji tlenku srebra oraz zsyntezowanego $\text{Ag}_x\text{NbO}_{2.5+x/2}$, i wystąpienia wytrąceń metalicznego srebra, podczas procesów spiekania i syntezy próbki były umieszczane w podwójnych tyglach korundowych, w których utrzymywana atmosfera tlenowa pod normalnym ciśnieniem. Otrzymane ceramiki były jasnobrązowe (rys. 22a).

Ceramiki $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) zostały zsyntezowane przez prof. Antoniego Kanię także metodą reakcji w fazie stałej [65]. Podobnie jak w technologii opisanej powyżej, wszystkie procesy spiekania były przeprowadzone w tyglach korundowych w atmosferze tlenu. Jako substratów użyto Ag_2O (99,5%), Nb_2O_5 (99,99%) i Li_2CO_3 . W pierwszym kroku spiekania wytworzono ceramiki niobianu srebra AgNbO_3 oraz niobianu litu LiNbO_3 . W tym celu Ag_2O i Nb_2O_5 , oraz Li_2CO_3 i Nb_2O_5 zostały odważone w odpowiednich proporcjach molowych, a następnie starannie wymieszane, sprasowane i spiekane przez 3 godziny w

1123 K dla AgNbO_3 i w 923 K w przypadku LiNbO_3 . Sproszkowane produkty spiekania odważano w pożądanym proporcjach, a starannie mieszano, prasowano i spiekano w 1313 K przez 2 godziny. Procedurę powtórzono jeszcze raz. Ceramiki, rozdrobniono, zmielono, sprasowano i poddano końcowemu spiekaniu przez 3 godziny. Temperatura ostatniego spiekania malała liniowo z koncentracją litu x od 1373 K dla $x = 0$ do 1323 K dla $x=0,1$. Otrzymane ceramiki były jasnożółte i zawierały niewielkie ilości wydzielen metalicznego srebra.

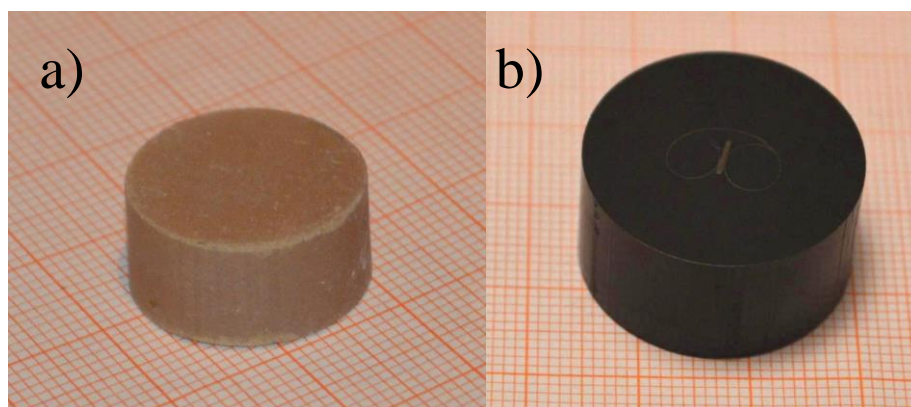
2.3. Metody charakteryzacji próbek

Badane materiały poddano procesowi charakteryzacji. W pierwszej kolejności wykonywano testy rentgenowskie, pozwalające na identyfikację faz krystalicznych zsyntezowanych materiałów. Były one wykonywane we współpracy z Panem Markiem Pawlikiem. Badania rentgenowskie wykonano w temperaturze pokojowej przy użyciu dyfraktometru PANalytical Empyrean. Użyto promieniowania Cu K_α , lub Co K_α ($V = 40 \text{ kV}$, $I = 100 \text{ mA}$). W przypadku ceramiki badano sproszkowaną ceramikę, z której przed zmieleniem usunięto warstwę wierzchnią. Badania kryształów wolframianu bizmutu przeprowadzono na sproszkowanych kryształach. Widma dyfrakcyjne zmierzono dla 2θ od 10° do 130° .

W celu zbadania rozłożenia poszczególnych pierwiastków w próbce, jak również jej morfologii, wykonano eksperymenty skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Badania SEM wykonano korzystając z mikroskopu JSM-4410 wyposażonego w przystawkę do spektroskopii z dyspersją energii EDS (ang. energy dispersive X-Ray spectroscopy). Eksperymenty SEM wykonano dla napięcia przyspieszającego o wartości 20 kV.

Dla badanych ceramiki wykonano dwa rodzaje zdjęć. Pierwszy rodzaj, stanowią zdjęcia kompozycyjne wypolerowanych powierzchni próbek, które wykonano przy użyciu obrazowania elektronami rozproszonymi wstecz (BSE). W tym obrazowaniu wykorzystuje się zależność emisji elektronów wstecznie rozproszonych od liczby atomowej Z , co pozwala na badanie homogeniczności próbek oraz detekcję wydzielen i faz wtórnych. Z kolei morfologia i rozmiar ziaren zostały zbadane metodą obrazowania elektronami wtórnymi (SE). Te badania wykonano dla wypolerowanych, a następnie wytrawionych termicznie ceramiki (975° , 5 min.). Za pomocą techniki EDS wyznaczono składy chemiczne próbek.

Przygotowanie próbek do badań SEM, tj. wypolerowanie ceramiki, sprowadza się do wykonania ich zglądów metalograficznych. W tym celu należy próbkę wprasować na gorąco ($\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) w odpowiedniej żywicy. Następnie żywicę wraz z zatopioną ceramiką szlifuje się, kolejno zmniejszając wielkość ziaren stosowanej tarczy szlifierskiej, aż w końcu poleruje. Zgłady zostały wykonane przez Pana Marcina Podsiadło w Instytucie Zaawansowanych Technologii Wytwarzania w Krakowie. W celu uniknięcia ładowania próbek podczas badań SEM, została na nie napyłona cienka warstwa złota.



Rys. 22. a) Ceramika $\text{Ag}_{0,98}\text{NbO}_{2,99}$, b) zgląd metalograficzny wykonany dla ceramiki $\text{Ag}_{0,95}\text{NbO}_{2,975}$ zatopionej w żywicy fenolowej z grafitowym wypełniaczem.

Badania masowej spektroskopii jonów wtórnych (SIMS) przy użyciu spektrometru TOF.SIMS 5 (ION-TOF GmbH, Munster, Germany), wyposażonego w ciekłometaliczne jonowe działło bizmutowe, zostały wykonane we współpracy z Panią dr Katarzyną Balin. Skupiona wiązka wysokoenergetycznych jonów Bi^+ przemiata (skanuje) powierzchnię próbki powodując emisję jonów wtórnych. Dodatnio naładowane jony wtórne były zebrane z obszarów wielkości $30 \times 30\text{ }\mu\text{m}^2$ oraz $10 \times 10\text{ }\mu\text{m}^2$, a następnie przetwarzane na mapy rozkładów poszczególnych pierwiastków. Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej w warunkach wysokiej próżni ($\sim 2\text{--}5 \cdot 10^{-9}$ mbar) na powierzchniach wstępnie wyczyszczonych wiązką jonów bizmutu. Podczas pomiarów ładowanie próbek było neutralizowane przy użyciu działła niskoenergetycznych elektronów. Analizę danych przeprowadzono przy użyciu oprogramowania SurfaceLab6.

2.4. *Pomiary dielektryczne i kalorymetryczne*

Badania dielektryczne wykonano w szerokim zakresie temperatur (80 – 930 K) i częstotliwości pola pomiarowego od 100 Hz do 1 MHz. Zostały one wykonane przy użyciu mierników RLC: HP 4263B LCR Meter i Agilent E4980A Precision LCR Meter, oraz analizator impedancji HP 4192A. Eksperymenty przeprowadzono dla grzania i chłodzenia z prędkością 2 K/min oraz natężenia pola elektrycznego wynoszącego około 20 V/cm. Pomiary dielektryczne przeprowadzano dla próbek wyciętych w kształcie płasko-równoległych płytek o grubości około 0.7 mm i powierzchni około 5 x 5 mm, na które naniesiono elektrody przy użyciu pasty srebrnej.

Badania kryształów BWO przeprowadzono na grubszych kryształach BWO-A. Do pomiarów wykorzystano naturalne powierzchnie {001} oraz powierzchnie powstałe dzięki przecięciu kryształów pod kątem prostym do kierunku $\langle 100 \rangle$, który jest kierunkiem polaryzacji.

Jedną z wartościowych metod detekcji przemian fazowych jest różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) [107]. Badania roztworów stałych $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ przeprowadzono przy użyciu kalorymetru PerkinElmer DSC 8500 w Zakładzie Fizyki Ferroelektryków. We współpracy z Panią dr Ireną Jankowską-Sumara (Uniwersytet Pedagogiczny w Krakowie) wykonano pomiary DSC niestechiometrycznego niobianu srebra $\text{Ag}_x\text{NbO}_{2.5+x/2}$ korzystając z kalorymetru DSC 200 F3 Maia (Netzsch). Badania DSC wykonano zarówno w procesie grzania jak i chłodzenia w zakresie temperatur od 150 do 830 K, przy prędkościach zmian temperatury wynoszących 5 i 10 K/min. Masy badanych próbek wynosiły około 40 mg.

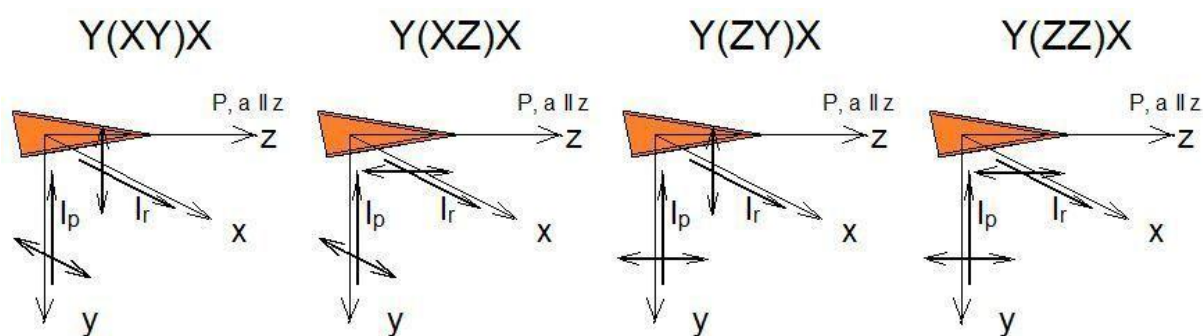
2.5. *Badania ramanowskiego rozpraszania światła*

Wszystkie badania ramanowskiego rozpraszania światła zostały wykonane w Uniwersytecie Metz we Francji. Eksperymenty dla kryształów Bi_2WO_6 przeprowadzili profesorowie Antoni Kania i Godefroy Kugel, a w eksperymentach dla ceramiek $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ uczestniczył także prof. Mustapha Hafid. Eksperymenty Ramana wykonano w geometrii 90° przy użyciu dwusiatkowego spektrometru Spex 1401 i chłodzonym fotopowielaczem

do detekcji wiązki rozproszonej. Jako promieniowania wzbudzającego wykorzystano linię lasera argonowego o długości fali 514.5 nm i mocy 200 mW.

W przypadku kryształów BWO badania przeprowadzono dla konfiguracji Y(XY)X, Y(XZ)X, Y(ZY)X oraz Y(ZZ)X (rys. 23). Widma uzyskane dla różnych konfiguracji polaryzacji światła rozproszonego są bardzo podobne i wykazują słabe efekty polaryzacyjne, co może spowodowane wystąpieniem wielokrotnego wewnętrznego odbicia światła w kryształach. Dlatego eksperymenty ograniczono do konfiguracji Y(XY)X i Y(ZY)X.

Analiza widm Ramana została przeprowadzona w oparciu o następujące pozycje literaturowe [108–114].



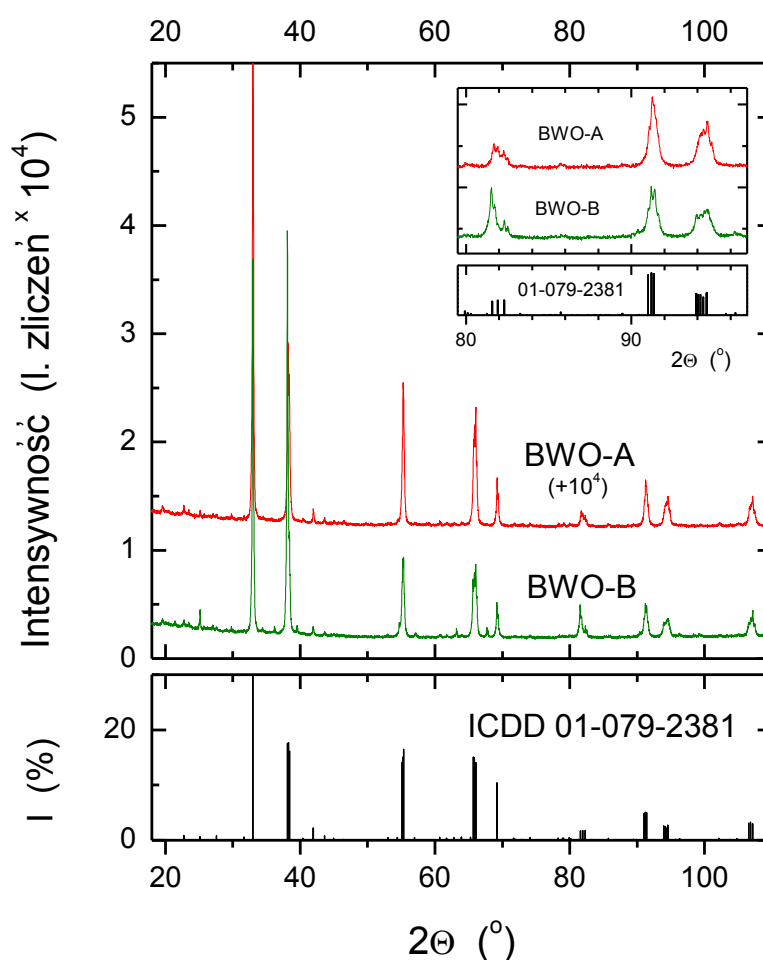
Rys. 23. Różne konfiguracje eksperymentów ramanowskich dla kryształów Bi₂WO₆. Oś ferroelektryczna kryształu jest przyjęta za równoległą z kierunkiem z.

3. Rezultaty pomiarów i dyskusja wyników

3.1. *Badania monokryształów wolframianu bizmutu Bi_2WO_6*

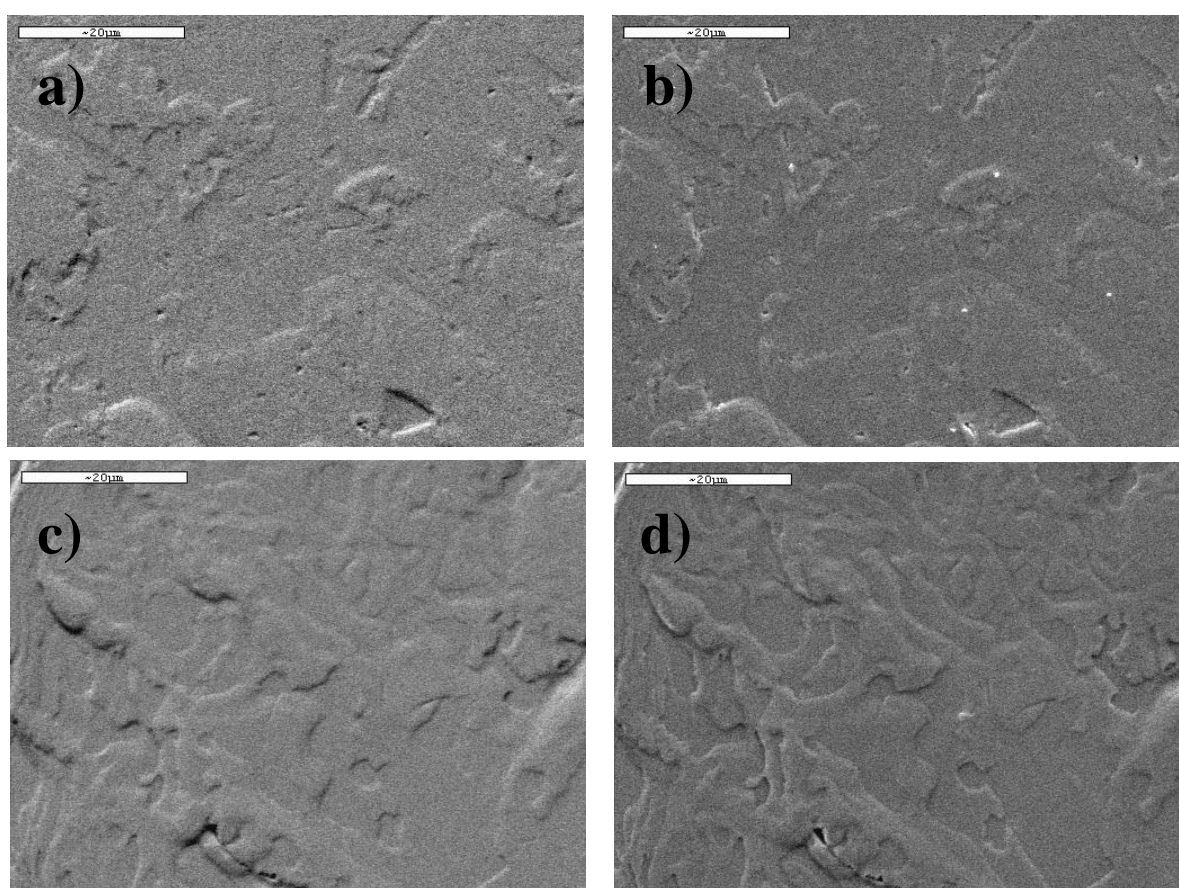
3.1.1. Charakteryzacja kryształów Bi_2WO_6

Rysunek 24 przedstawia dyfraktogramy sproszkowanych kryształów BWO-A i BWO-B, otrzymane dla promieniowania $\text{Co K}\alpha$, porównane z profilem standardowym ICDD 01-079-2381 bazy The International Centre for Diffraction Data. Rysunek wyraźnie wskazuje, że dyfraktogramy obu typów kryształów zawierają jedynie linie charakterystyczne dla BWO, a ponadto, rozczepienie linii na tę samą strukturę Auriviliusa, o symetrii rombowej i grupie przestrzennej $\text{Pca}2_1$ (rys. 24, wstawka).

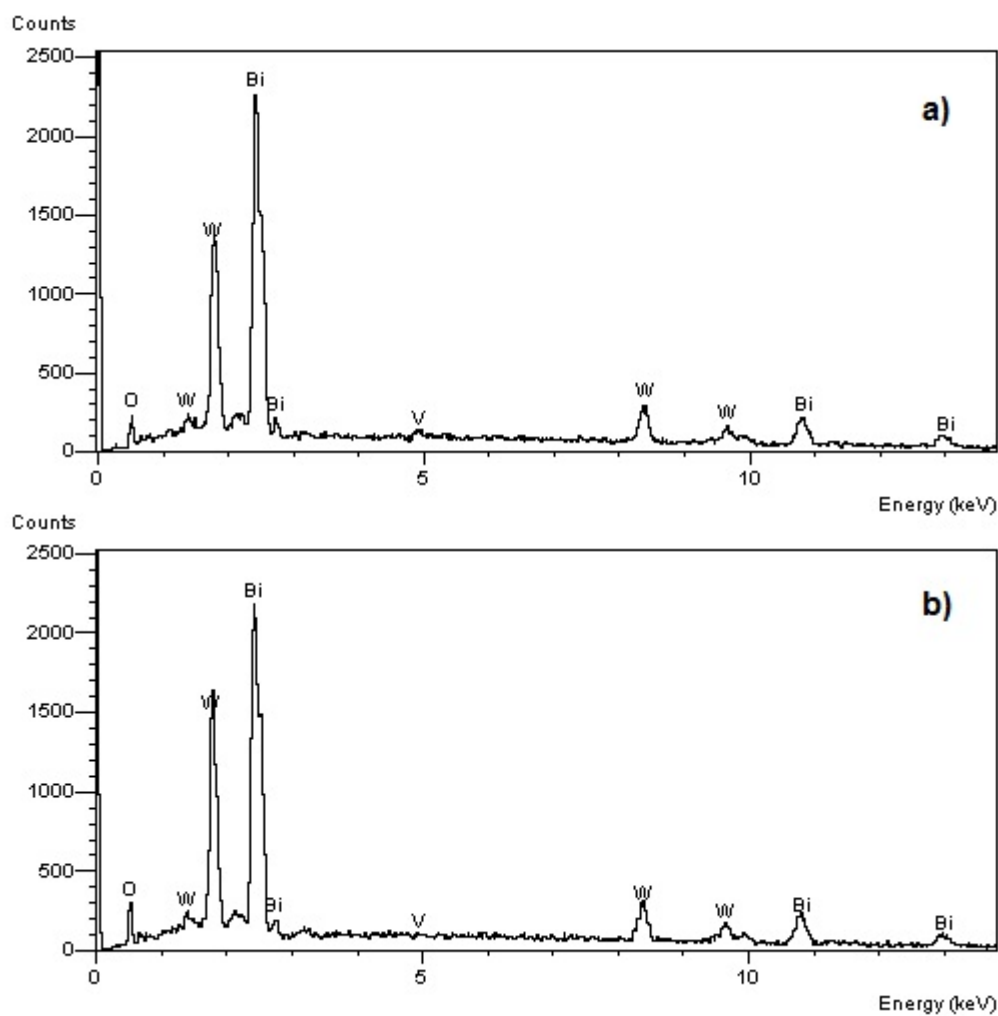


Rys. 24. Dyfraktogramy rentgenowskie kryształów Bi_2WO_6 .

Zdjęcia uzyskane metodą mikroskopii elektronowej SEM przedstawia rysunek 25. Obrazy a i b przedstawiają kryształy BWO-A, a c i d kryształy BWO-B. Zdjęcia umieszczone po lewej stronie (a i c) są uzyskane dla obrazowania elektronami rozproszonymi wstecznie (obrazy kompozycyjne). Widać, że oba rodzaje kryształów mają homogeniczny skład chemiczny. Zdjęcia po prawej stronie to obrazy uzyskane dzięki obrazowaniu elektronami wtórnymi (obrazy topograficzne). Na zdjęciach obu rodzajów kryształów widać płaszczyzny wzrostu. Dla powierzchni kryształów przedstawionych na zdjęciach wykonano analizę składu chemicznego metodą EDS (rysunek 26), a jej wyniki umieszczono w tabeli 1.



Rys. 25. Kryształy Bi₂WO₆ (BWO-A) (a) obrazowanie kompozycyjne i (b) topologiczne. Kryształy Bi₂WO₆ (BWO-B) (c) obrazowanie kompozycyjne i (d) topologiczne. Biały pasek oznacza 20μm.



Rys. 26. Widmo EDS uzyskane dla badanych powierzchni kryształów wolframianu bizmutu a) BWO-A i b) BWO-B.

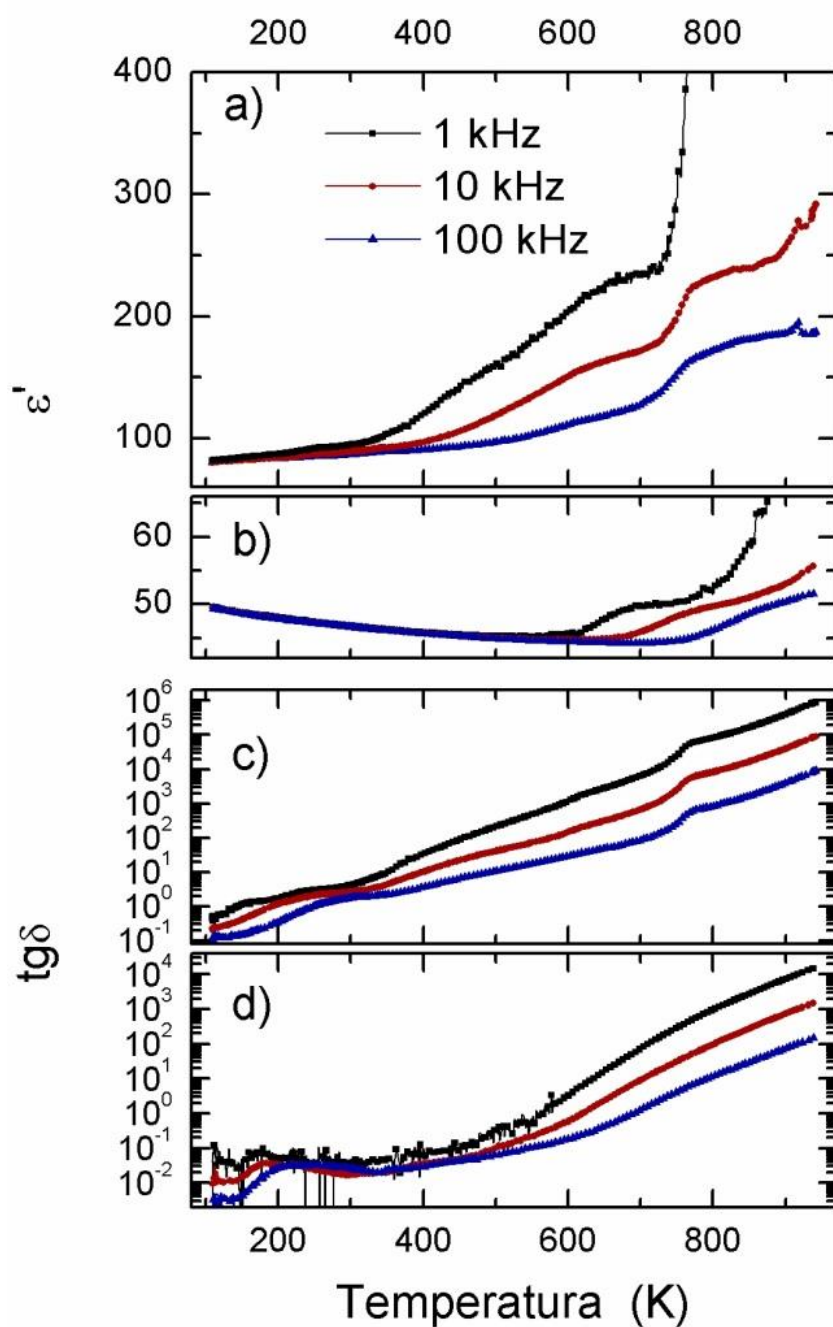
Tabela 1. Wyniki analizy składu atomowego (%) wykonane metodą EDS dla kryształów BWO-A i BWO-B.

Próbka	Skład chemiczny [at%]		
	Bi	W	V
BWO-A	66.52	32.69	0.79
BWO-B	66.40	33.60	

Dane w tabeli 1 wskazują, że stosunek ilości wolframu, lub wolframu i wanadu, do bizmutu jest bliski 2:1, a więc bliski składowi nominalnemu. Ponadto analiza EDS pokazała, że kryształy BWO-A zawierają niewielką domieszkę wanadu. Brak dodatkowych linii dyfrakcyjnych i wytrąceń na zdjęciach kompozycyjnych świadczy o wbudowaniu się wanadu w miejsce wolframu w strukturę BWO. Wynika z tego, że kryształy BWO-A są najprawdopodobniej roztworem stałym pomiędzy Bi_2WO_6 a $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, który również należy do rodziny Aurivilliusa [115]. A zatem ich prawdziwa formuła chemiczna jest w przybliżeniu następująca: $0.97\text{Bi}_2\text{WO}_6 - 0.015\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. O tym świadczy także ich jasno czerwony kolor. Testy rentgenowskie i badania mikroskopowe potwierdziły dobrą jakość badanych kryształów wolframianu bizmutu.

3.1.2. Badania dielektryczne kryształów Bi_2WO_6

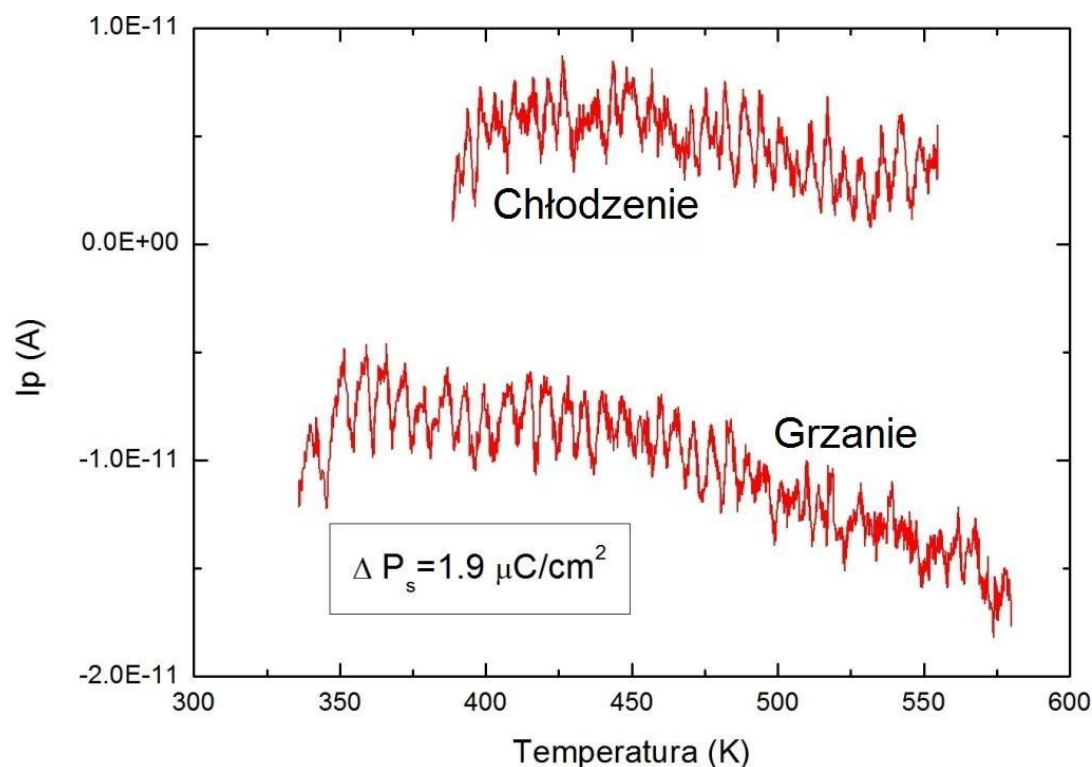
Rysunek 27 przedstawia temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej $\epsilon'(T)$ oraz tangensa kąta strat $\text{tg}\delta(T)$ kryształów BWO-A, zmierzone wzdłuż osi ferroelektrycznej [100], i w kierunku do niej prostopadłym, w kierunku [001]. Wskazują one na dużą anizotropię właściwości dielektrycznych. Przenikalność elektryczna zmierzona w kierunku osi ferroelektrycznej, rośnie ze wzrostem temperatury podczas gdy w kierunku [001] jest mniejsza i maleje ze wzrostem temperatury. Dyspersja dielektryczna obserwowana powyżej 330 K (w kierunku [100]) i powyżej 600 K w kierunku [001]) jest najprawdopodobniej związana ze wzrostem przewodnictwa elektrycznego i pojawianiem się dwuwarstwowego kondensatora [116,117]. Niewielkie maksimum zależności $\epsilon'(T)$ w 917 K jest związane ze strukturalną przemianą fazową $P2_1ab-B2cb$. Współczynnik strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$, zmierzony w kierunku osi ferroelektrycznej, jak i w kierunku do niej prostopadłym, rośnie ze wzrostem temperatury (rys. 27 c i d). Wartość $\text{tg}\delta(T)$, mierzona wzdłuż osi ferroelektrycznej jest większa od wartości uzyskanej dla kierunku [001]. Wyraźny i szybki wzrost wartości $\epsilon'(T)$ i $\text{tg}\delta(T)$ w okolicy 750 K, obserwowany tylko w kierunku [100], wynika prawdopodobnie ze zmiany mechanizmu przewodnictwa elektrycznego i jego wzrostu, które mogą być związane z przewodnictwem jonowym [118].



Rys. 27. Temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej $\epsilon'(T)$ i współczynnika strat $\text{tg}\delta(T)$ zmierzone w kierunku osi polarnej [100] (a i c) i kierunku [001] (b i d).

Otrzymane kryształy BWO-A badane mikroskopem polaryzacyjnym, wykazywały stan monodomenowy. Dlatego możliwe było zbadanie ich właściwości piroelektrycznych bez uprzedniego polaryzowania. Temperaturową zależność prądu piroelektrycznego $I_p(T)$

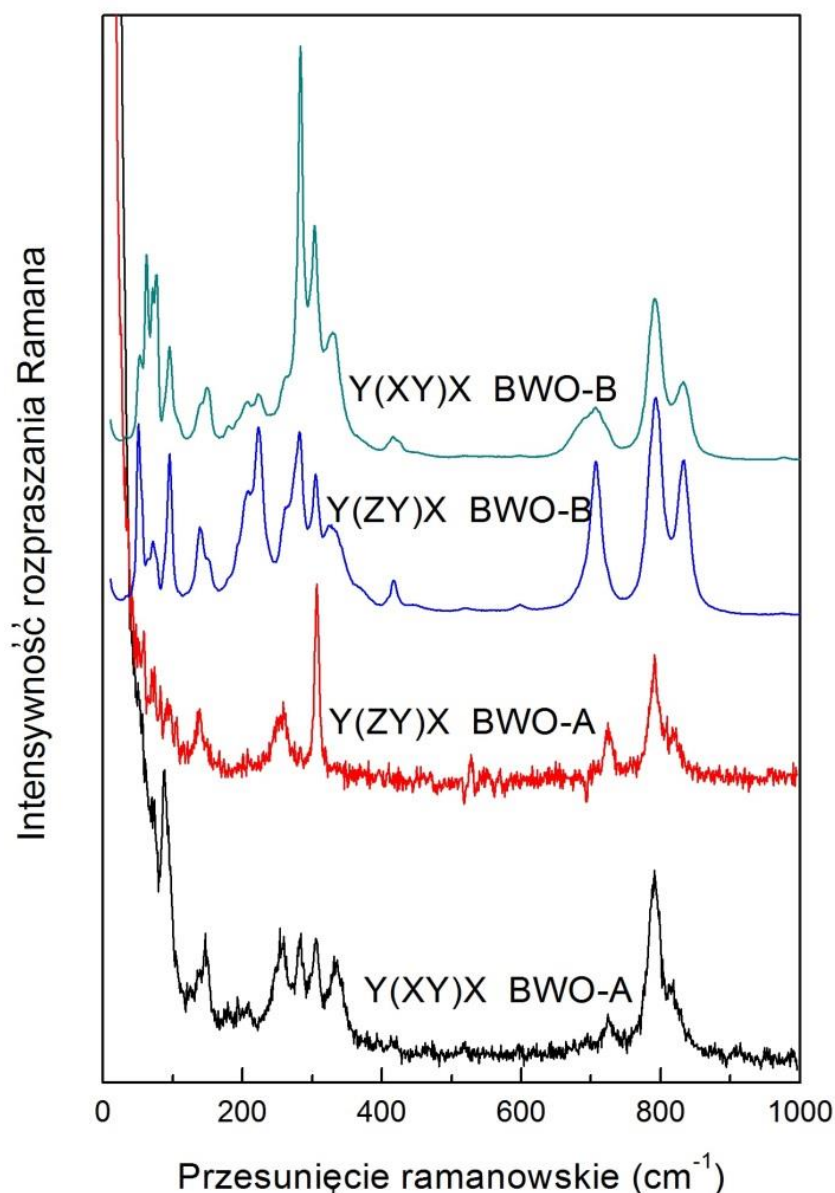
mierzonego w kierunku osi ferroelektrycznej, zarówno w procesie grzania jak i chłodzenia, przedstawiono na rysunku 28. Badane kryształy wykazują odwracalny efekt piroelektryczny.



Rys. 28. Ewolucja temperaturowa prądu piroelektrycznego zmierzona dla kryształu BWO-A.

3.1.3. Badania ramanowskiego rozpraszania światła w kryształach Bi_2WO_6

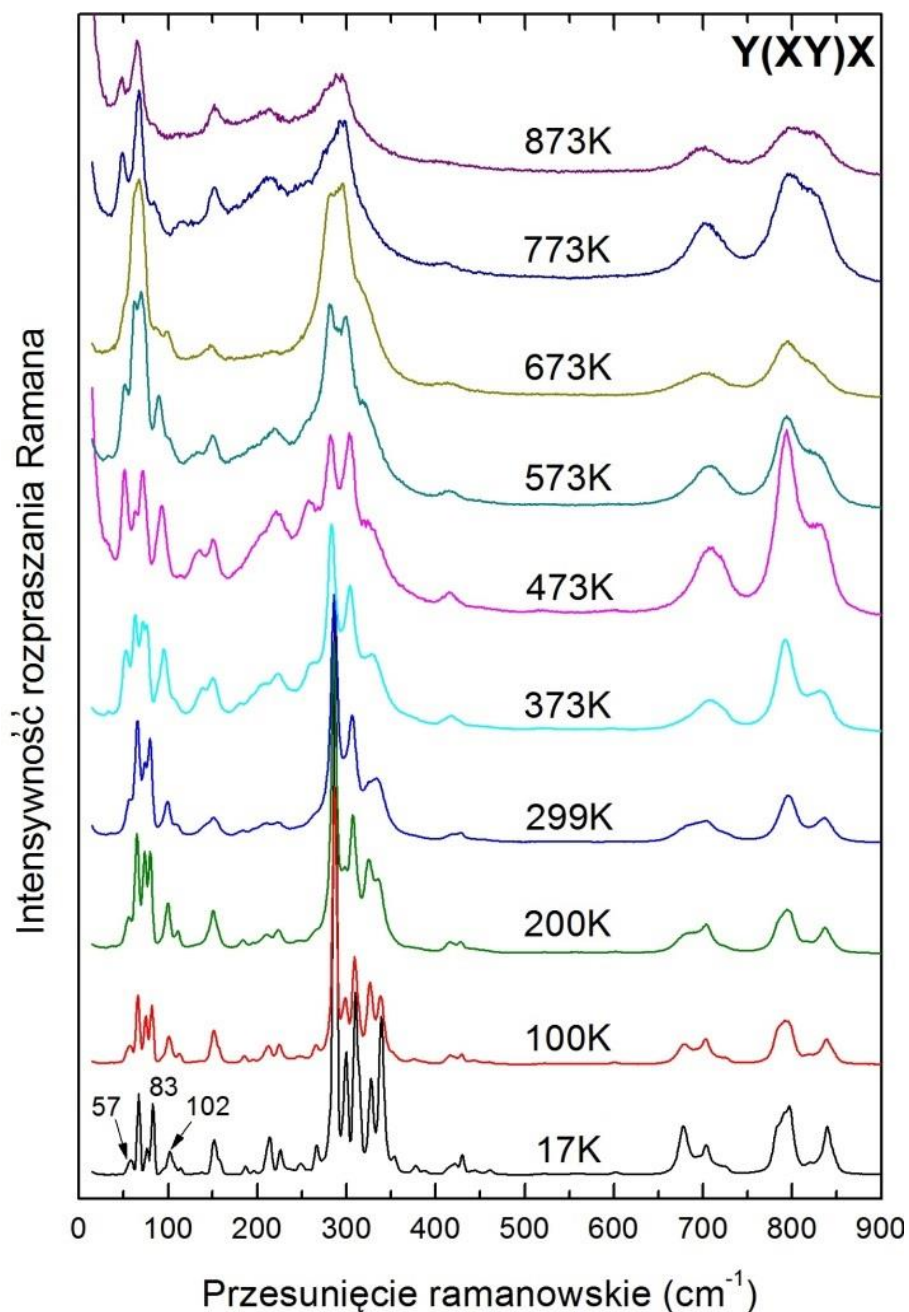
W pierwszej kolejności, dla obu typów kryształów, przeprowadzone w temperaturze pokojowej eksperymenty ramanowskie dla różnych konfiguracji polaryzacji światła padającego i rozproszonego. Pokazały one słaby efekt polaryzacji. Prawdopodobną przyczyną silnej depolaryzacji widm może być wielokrotne wewnętrzne odbicie światła w badanych cienkich kryształach. Widma otrzymane dla dwóch konfiguracji przedstawiono na rysunku 29. Z powodu silnej depolaryzacji, temperaturowe badania ramanowskie ograniczono do konfiguracji Y(XY)X oraz Y(ZY)X, i wykonano je tylko dla kryształów BWO-B, które są bardziej przezroczyste.



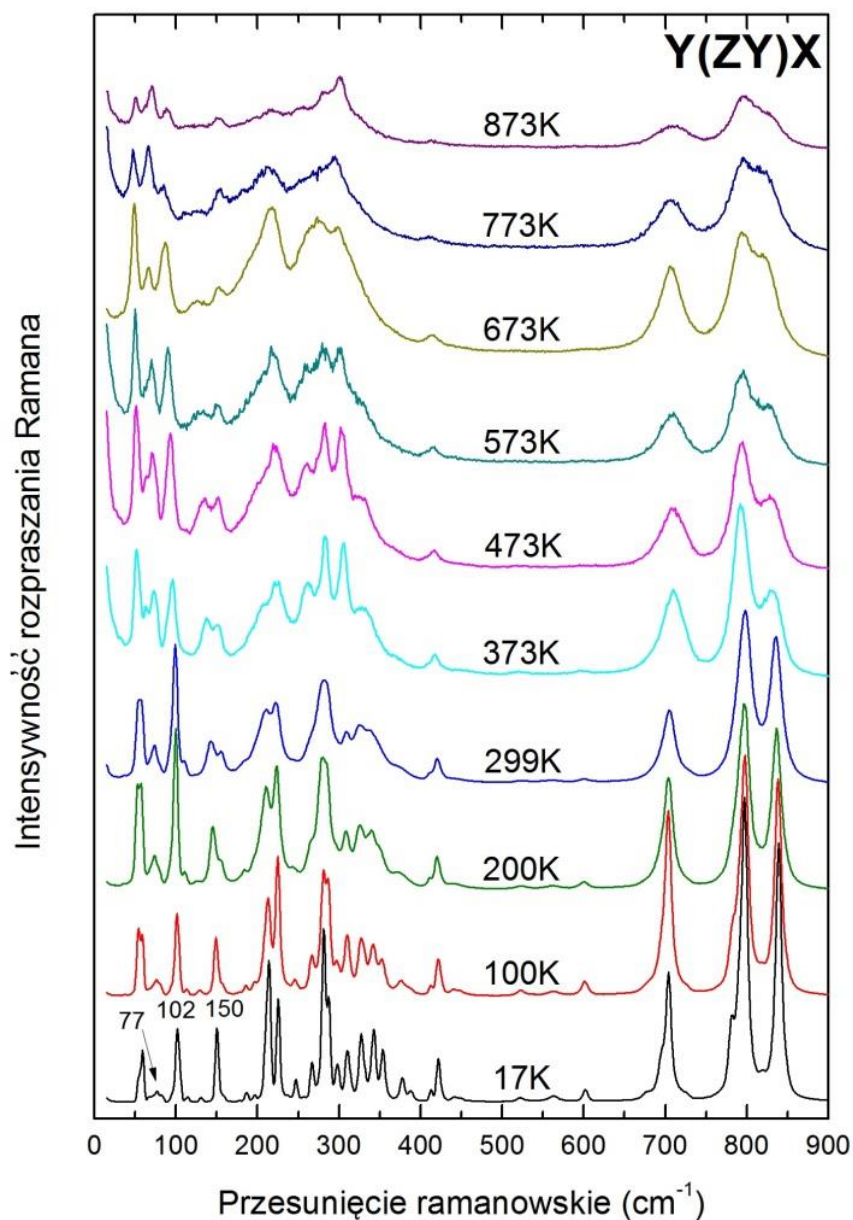
Rys. 29. Porównanie widm Ramana uzyskanych dla kryształów BWO-A i BWO-B dla dwóch wybranych konfiguracji eksperymentu.

Temperaturową ewolucję widm dla konfiguracji Y(XY)X oraz Y(ZY)X przedstawiono odpowiednio na rysunkach 30 i 31. Widma uzyskane dla obu konfiguracji wykazują powolne zmiany ze wzrostem temperatury. Linie przesuwają się w kierunku niższych częstości, ich szerokość rośnie, a intensywność maleje. Ze względu na wzrost szerokości linii, niektóre z nich stają się trudne do zaobserwowania. Szczególnie dotyczy to linii położonych pomiędzy 250 a 350 cm^{-1} , które w wysokich temperaturach są prawie niezauważalne. Jest tak również w przypadku modów widocznych między 780 i 840 cm^{-1} , które wyraźnie zbliżają się do siebie.

Wszystko to uwidacznia zmniejszanie się dystorsji komórki elementarnej o symetrii $P2_1ab$ i ewolucję struktury krystalicznej w kierunku struktury rombowej $B2cb$, o wyższej symetrii. Jednakże w tych eksperymentach temperatura przemiany do średniotemperaturowej fazy $B2cb$ nie została osiągnięta.



Rys. 30. Widma ramanowskie kryształów Bi_2WO_6 dla konfiguracji $\text{Y}(\text{XY})\text{X}$. Na rysunku oznaczono mody wykazujące znaczące mięknięcie wraz ze wzrostem temperatury.



Rys. 31. Widma ramanowskie kryształów Bi_2WO_6 dla konfiguracji Y(ZY)X.

W celu przeprowadzenia dalszej, ilościowej analizy wyników, widma zostały dopasowane przy użyciu modelu niezależnych tłumionych oscylatorów harmonicznych. Dla takiego modelu natężenie wiązki rozproszonej dla stokesowskiej części widma wynosi:

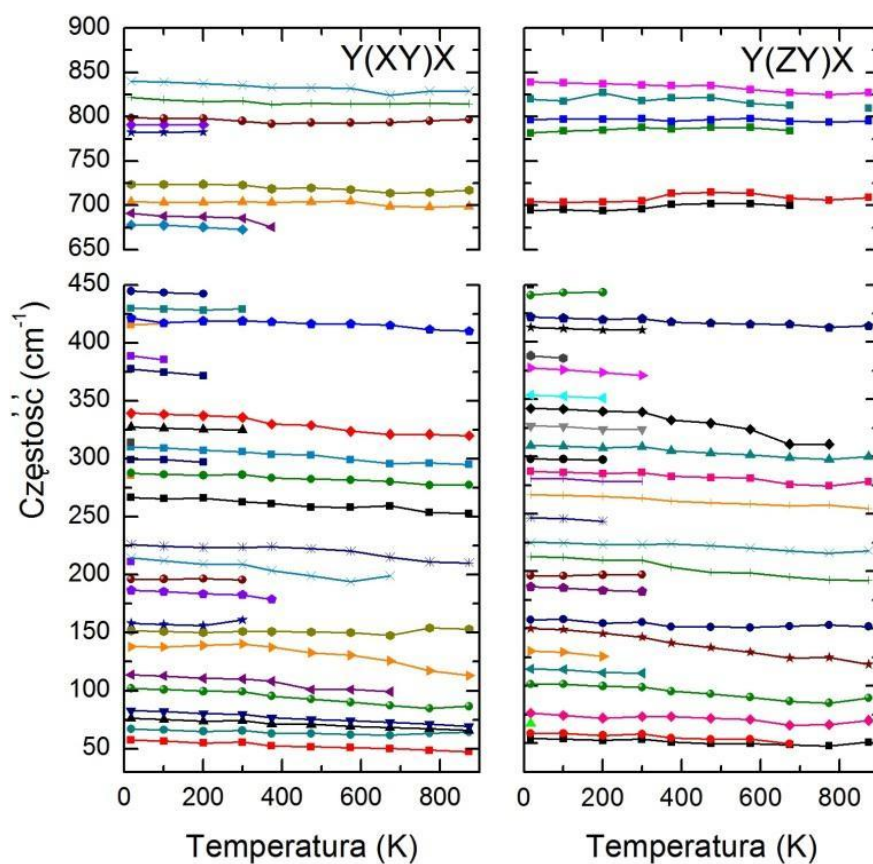
$$I(\omega) = (n(\omega, T) + 1) \sum_i \frac{S_i \Gamma_i \omega_{i0}^2 \omega}{(\omega^2 - \omega_{i0}^2)^2 + \Gamma_i^2 \omega_{i0}^2} \quad (3.1)$$

gdzie $n(\omega, T)$ jest rozkładem Bosego-Einsteina, a S_i , ω_i i Γ_i są odpowiednio stałą siłową, częstością kołową i współczynnikiem tłumienia i-tego oscylatora. Częstości własne drgań sieci krystalicznej Bi_2WO_6 w temperaturze 17 K są zebrane w tabeli 2.

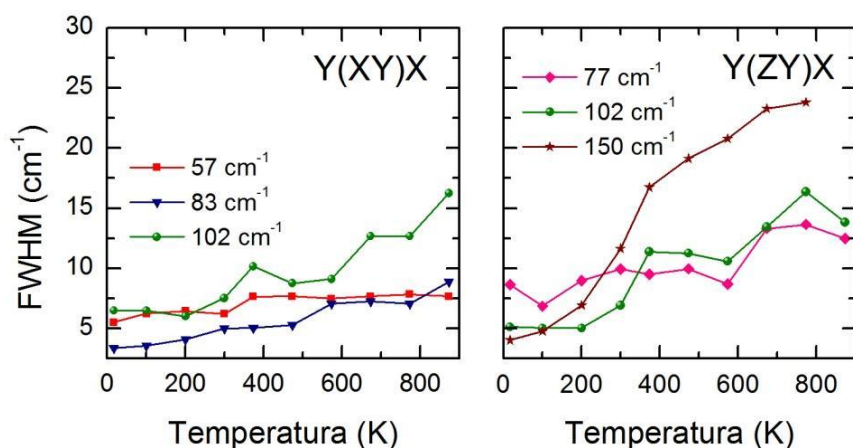
Tabela 2. Obliczone częstości (cm^{-1}) modów dla widm Y(XY)X i Y(ZY)X w temperaturze 17 K.

Y(XY)X				Y(ZY)X			
57	211	377	691	54	213	378	797
67	215	389	704	59	225	388	820
76	226	416	723	67	247	413	839
83	267	421	783	77	267	422	
102	286	430	791	102	281	441	
114	288	445	799	115	287	450	
138	299	461	821	131	298	562	
152	310	522	840	150	310	602	
158	314	559	982	158	327	695	
187	328	602		187	342	704	
196	339	678		196	354	782	

Wartości te są w dobrej zgodności z otrzymanymi w pracach [28,29,46,48]. Temperaturowe zależności częstości oraz szerokości połówkowej (FWHM) wybranych linii zostały przedstawione na rysunkach 32 i 33.

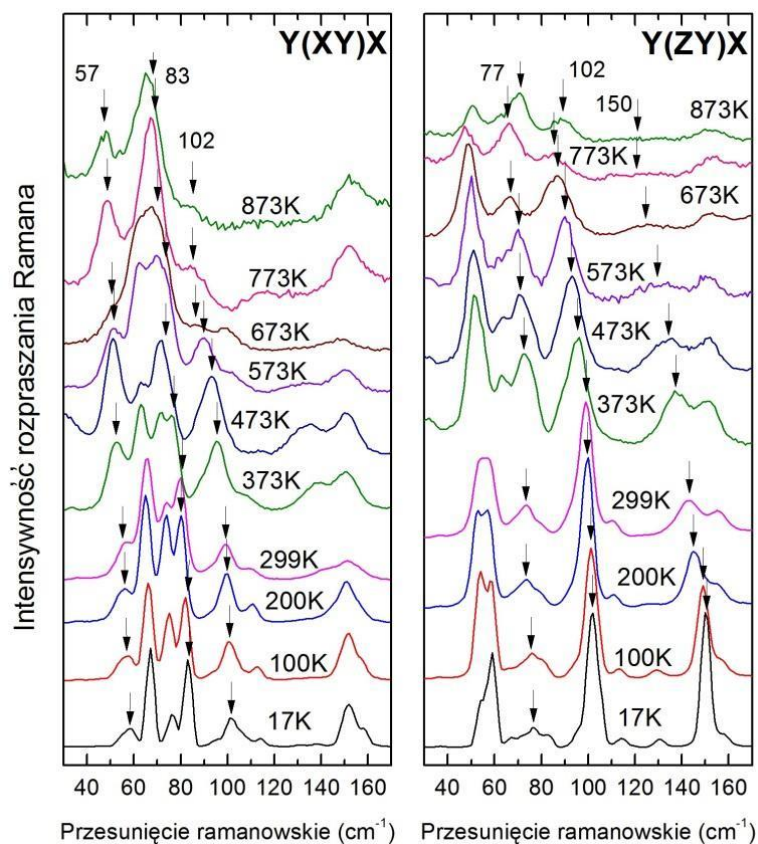


Rys. 32. Temperaturowe zależności częstości wybranych modów Bi_2WO_6 dla konfiguracji Y(XY)X oraz Y(ZY)X.



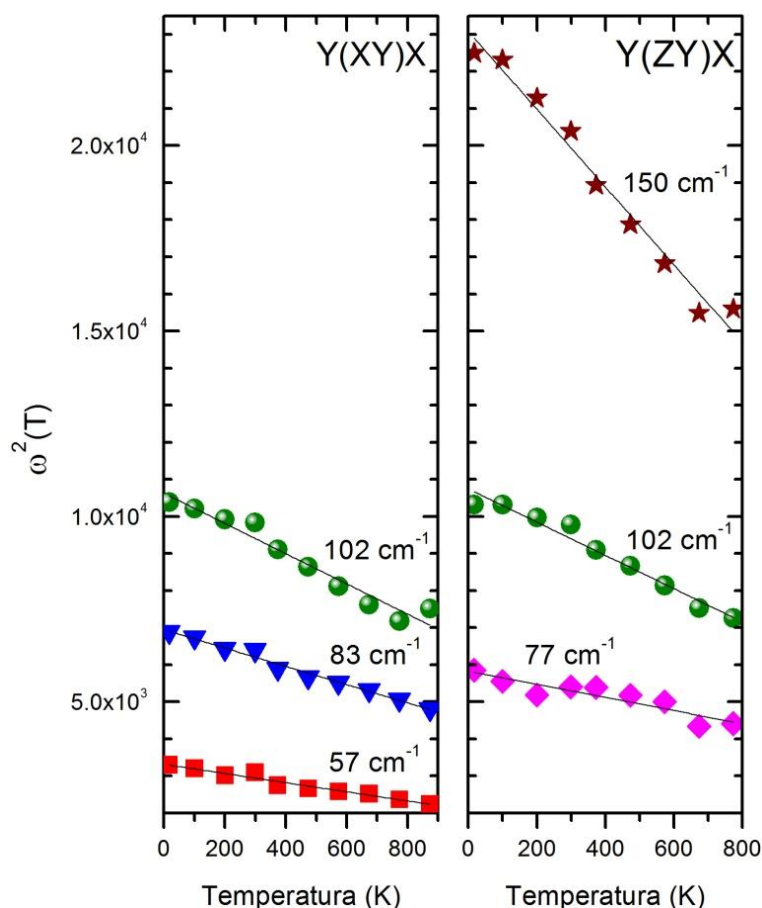
Rys. 33. Temperaturowe zależności szerokości połowkowych wybranych modów Bi_2WO_6 dla konfiguracji Y(XY)X i Y(ZY)X .

Widać, że wraz ze wzrostem temperatury częstotliwości linii maleją, natomiast ich szerokość rośnie. Szczególnie wyraźne zmniejszanie się częstotliwości obserwuje się dla linii 57 , 83 i 102 cm^{-1} dla konfiguracji Y(XY)X oraz linii 77 , 102 i 150 cm^{-1} dla konfiguracji Y(ZY)X . Te mody wykazują cechy miękkiego drgania, dlatego potrzebna jest ich dokładniejsza analiza.



Rys. 34. Ewolucja niskoczęstotliwościowej części widma dla konfiguracji Y(XY)X i Y(ZY)X .

Rysunek 34 przedstawia niskoczęstotliwościowe części widm. Mody wymienione wcześniej zaznaczono strzałkami. Dla geometrii eksperymentu Y(XY)X widoczny jest mod w 57 cm^{-1} , który wraz ze wzrostem temperatury przesuwa się w kierunku niższych częstości (do 48 cm^{-1} dla 873 K), podczas gdy jego szerokość zależy bardzo nieznacznie od temperatury. Piki w 67 , 76 i 83 cm^{-1} przesuwały się do 64 , 65 i 69 cm^{-1} i prawie się łączą. Mod w 102 cm^{-1} przesuwał się do 86 cm^{-1} , staje się bardzo szeroki a jego intensywność maleje. Dla konfiguracji Y(ZY)X dwa pierwsze piki obserwowane w 54 i 59 cm^{-1} łączą się, a ich liczba falowa dąży do 48 cm^{-1} . Mod w 77 cm^{-1} łączy się z dwoma najbliższymi sąsiednimi pikami oraz przesuwa się do 66 cm^{-1} . Piki w 102 i 150 cm^{-1} przesuwały się odpowiednio do 85 i 125 cm^{-1} . Intensywność obu tych modów maleje, a drugi niemalże znika w temperaturze 773 K .



Rys. 35. Temperaturowe zależności kwadratów częstości modów BWO w 57 , 83 i 102 cm^{-1} dla konfiguracji Y(XY)X oraz modów 77 , 102 i 150 cm^{-1} dla konfiguracji Y(ZY)X.

W celu przeprowadzenia dalszej analizy wykonano liniowe dopasowanie zależności kwadratu częstości w funkcji temperatury ($\omega^2(T) = \omega_0^2 + \alpha T$). Dopasowanie wykonano dla

wspomnianych wcześniej modów, a wyniki przedstawiono na rysunku 35. Wszystkie kwadraty częstości wykazują liniową zależność od temperatury, przy czym wartości ω_0^2 to 3311,73, 6944,55 i 10629,13 cm^{-2} dla konfiguracji Y(XY)X oraz 5831,39, 10744,29 i 23084,08 cm^{-2} dla konfiguracji Y(ZY)X. Natomiast wartości współczynnika kierunkowego α to -1,23, -2,47 i -4,08 $\text{cm}^{-2}\text{K}^{-1}$ dla Y(XY)X oraz -1,78, -4,49 i -10,49 $\text{cm}^{-2}\text{K}^{-1}$ dla Y(ZY)X. Wartości parametrów dotyczą pików w kolejności wymienionej wcześniej. Wszystkie liczby falowe maleją z temperaturą, jednak temperatura dla której osiągają one wartość zero, jest znacznie wyższa niż temperatura przemiany $P2_1ab-B2cb$ obserwowanej w 933 K. Dlatego nie są one za nią odpowiedzialne [28,46]. Warto zauważyć, że powyżej przemiany $P2_1ab-B2cb$, tendencja temperaturowa liczb falowych może się zmienić.

Podsumowanie rozdziału

Badania dielektryczne kryształów jednoosiowego ferroelektryka Bi_2WO_6 wskazują na występowanie oczekiwanej anizotropii ich właściwości dielektrycznych. Przenikalność elektryczna zmierzona w kierunku osi ferroelektrycznej $\epsilon'(T)$ wykazuje niewielkie maksimum w 933 K, związane z przemianą strukturalną $P2_1ab-B2cb$. Temperaturowa ewolucja widm ramanowskich zmierzonych dla konfiguracji (Y(XY)X i Y(ZY)X), jak i obliczone parametry poszczególnych modów wskazują na powolne malenie dystorsji sieci krystalicznej ze wzrostem temperatury. Ponadto nie wykazują one występowania przemian fazowych w badanym przedziale temperatur. Co najmniej 5 modów wykazuje znaczące mięknięcie. Częstości tych modów zmierzone w temperaturze 10 K wynoszą 57, 77, 83, 102 oraz 150 cm^{-1} . Pierwszy z nich związany z drganiami jonów W^{6+} wewnątrz oktaedrów tlenowych, pozostałe natomiast zostały związane z drganiami jonów Bi^{3+} [28,29,45,46,48]. Częstość żadnego z tych modów nie dąży do zera w okolicach przemiany $P2_1ab-B2cb$ i dlatego można uznać że nie są one za nią odpowiedzialne. Za tę przemianę odpowiedzialny jest mod związany z obrotem oktaedrów tlenowych wokół osi pseudotetragonalnej [28]. Eksperymenty ramanowskie wykonane dla wysokich ciśnień pokazały, że mod w 57 cm^{-1} , związany z jonami W, wykazuje silne mięknięcie zbliżając się do przemiany fazowej z fazy $B2cb$ do centro symetrycznej fazy rombowej $Bmab$, która pod normalnym ciśnieniem nie jest osiągnięta [28]. Mod ten jest odpowiedzialny za pojawianie się w Bi_2WO_6 ferroelektryczności.

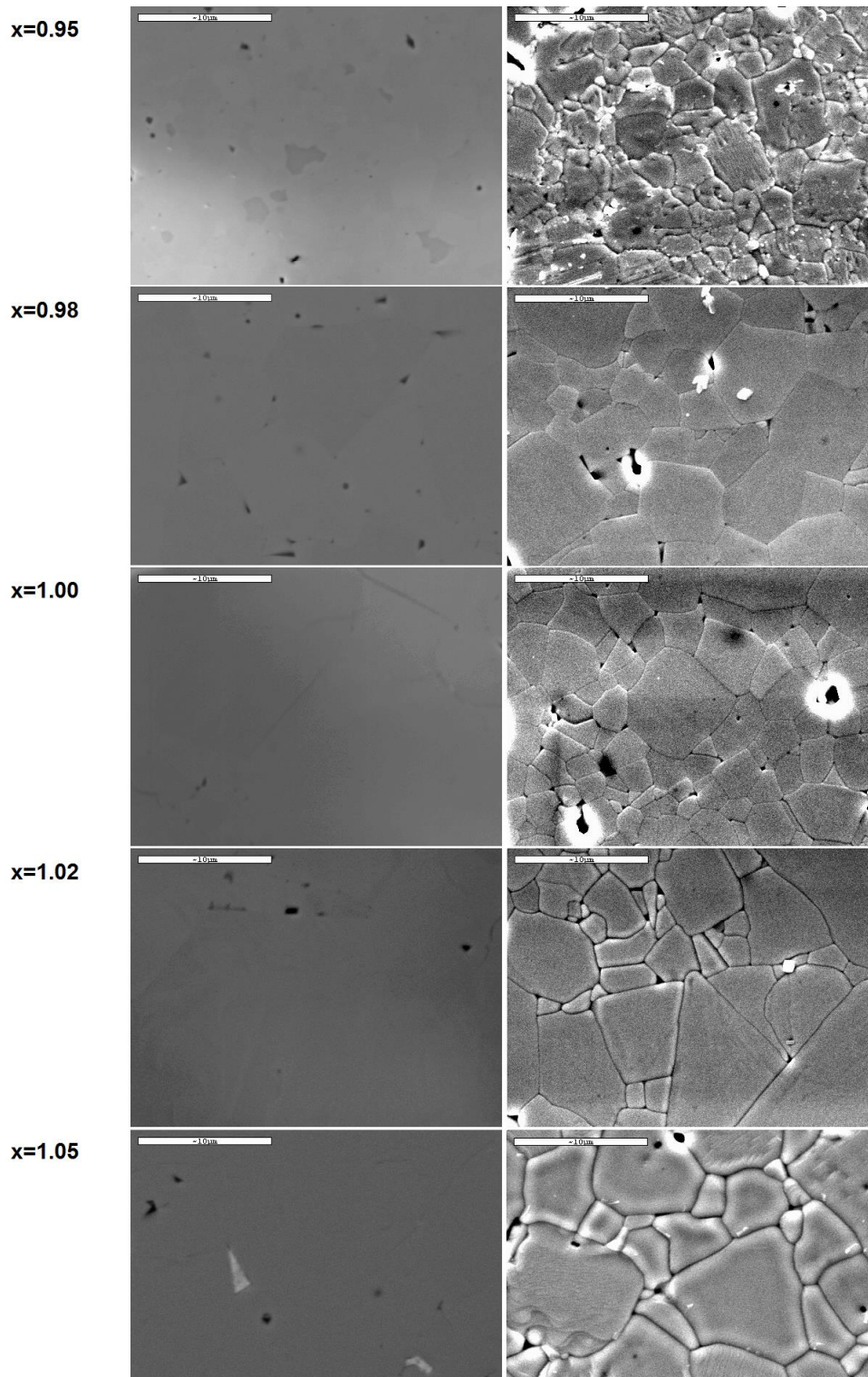
3.2. Badania niestechiometrycznego niobianu srebra $Ag_xNbO_{2.5+x/2}$

W celu opracowania metody otrzymywania dobrej jakości ceramiki niobianu srebra $AgNbO_3$, jak również zbadania wpływu nadmiaru i niedoboru srebra na jego własności fizyczne i naturę przemian fazowych, przeprowadzono badania mikroskopowe SEM, rentgenowskie XRD, dielektryczne oraz kalorymetryczne DSC niestechiometrycznych ceramiki $Ag_xNbO_{2.5+x/2}$ (AN_x).

3.2.1. Charakteryzacja ceramiki $Ag_xNbO_{2.5+x/2}$

Ceramiki $Ag_xNbO_{2.5+x/2}$ otrzymane metodą opisaną w rozdziale 2. Były dobrej jakości, miały niewielką porowatość i gęstość około 92-94% wartości teoretycznej. W ceramikach tych jednak, można zauważyć gołym okiem niewielkie ilości wytrąceń metalicznego srebra, które występują głównie na powierzchni próbek, a ich ilość rośnie wraz ze wzrostem stosunku srebra do niobu.

W celu zbadania homogeniczności i mikrostruktury ceramiki przeprowadzono badania SEM, których rezultaty przedstawiono na rysunku 36. W lewej kolumnie rysunku przedstawiono zdjęcia wykonane techniką obrazowania elektronami rozproszonymi wstecznie (zdjęcia kompozycyjne) wypolerowanych powierzchni próbek, wyciętych z wnętrza ceramiki. Wszystkie próbki, za wyjątkiem próbki AN95, wykazują homogeniczny skład chemiczny. Dla próbek AN95 można zaobserwować ciemniejsze obszary będące fazą wtórną ($Ag_2Nb_4O_{11}$) o mniejszej średniej liczbie atomowej. Dla wszystkich próbek zaobserwowano jasne obszary stanowiące wydzielenia metalicznego srebra, jednakże ich ilość wydaje się być znacząca jedynie dla próbki AN105. W kolumnie prawej przedstawiono obrazy topograficzne, uzyskane obrazowaniem elektronami wtórnymi, wypolerowanych a następnie wytrawionych termicznie powierzchni próbek AN_x. Przedstawiają one morfologię struktur ziaren. Badane ceramiki wykazują podobną mikrostrukturę. Jedynie próbka AN95 wyróżnia się spośród pozostałych ceramiki, ponieważ cechują ją nieregularne i słabo rozwinięte ziarna o średnicy około 3 μm . Rozmiar ziaren wzrasta ze wzrostem zawartości srebra i dla próbek AN102 oraz AN105 wynosi on około 8 μm . Ponadto, ze wzrostem x, ziarna stają się lepiej wykształcone.

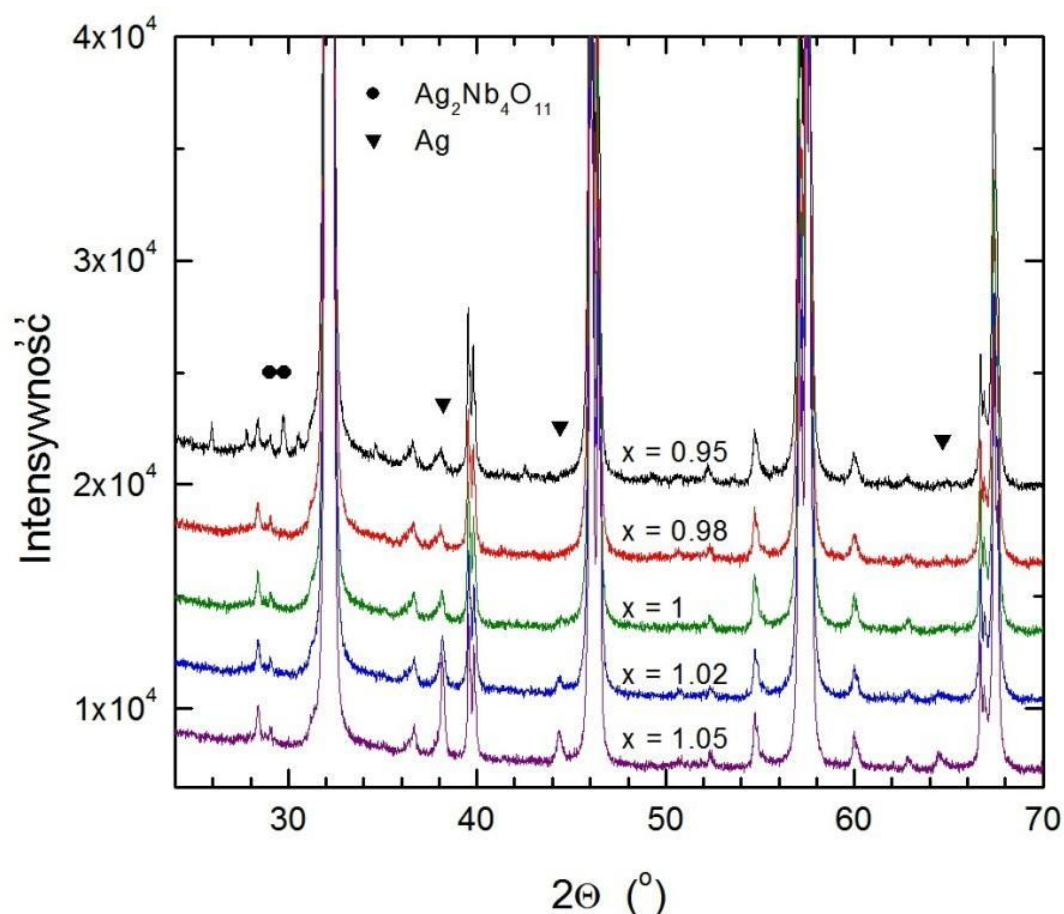


Rys. 36. Fotografie SEM wykonane dla ceramiek $\text{Ag}_x\text{NbO}_{2.5+x/2}$. W lewej kolumnie przedstawiono obrazy wypolerowanej powierzchni próbek dla obrazowania kompozycyjnego (BSE). W prawej kolumnie przedstawiono obrazy wypolerowanej i wytrawionej termicznie powierzchni otrzymane dla obrazowania topologicznego (SE). Biały pasek widoczny w górnym lewym rogu zdjęć oznacza 10 μm .

Tabela 3. Nominalny x i wyznaczony na podstawie EDS x_{meas} stosunek zawartości srebra do niobu.

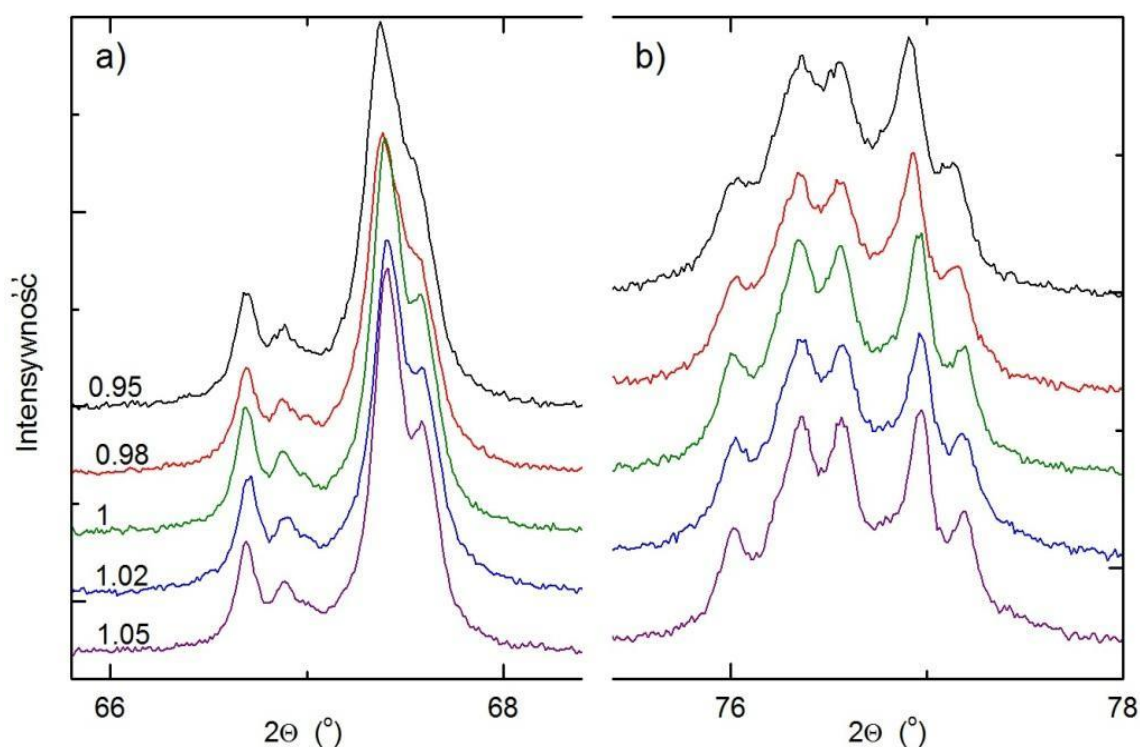
x	x_{meas}
0,95	0.946 ± 0.007
0,98	0.963 ± 0.012
1,00	0.983 ± 0.009
1,02	0.988 ± 0.007
1,05	0.999 ± 0.012

Stosunek zawartości srebra do niobu został wyznaczony badaniami EDS, wykonanymi dla obszarów jednorodnych i wolnych od wydzielen. Wyniki przedstawiono w tabeli 3. Widzimy, że koncentracja srebra x_{meas} rośnie wraz z nominalnym stężeniem srebra x od 0,95 dla AN95 do 0,99 dla AN102 i 1 dla AN105. Należy pamiętać, że metoda EDS jest obciążona pewną niepewnością.



Rys. 37. Dyfraktogramy ceramiek $\text{Ag}_x\text{NbO}_{2.5+x/2}$ dla promieniowania $\text{Cu K}\alpha$. Kółkami i trójkątami oznaczono linie pochodzące odpowiednio od $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ i od metalicznego srebra.

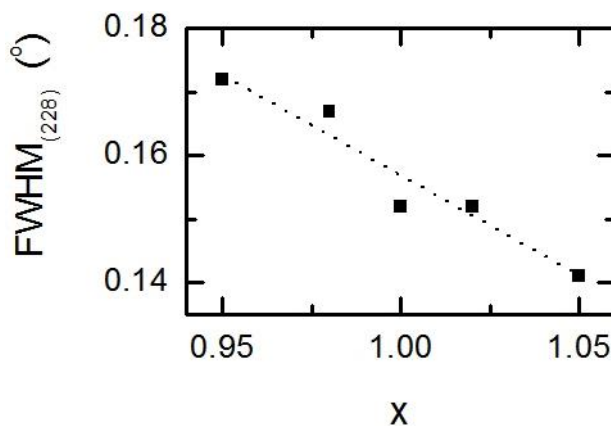
Badania rentgenowskie przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Dyfraktogramy otrzymane dla promieniowania Cu K_{α} przedstawia rysunek 37. Dyfraktogramy zawierają przede wszystkim linie główne i linie nadstruktury niobianu srebra o strukturze perowskitu [119]. Zawierają one także słabe linie pochodzące od faz zanieczyszczeń, z których większość można zaobserwować dla próbki AN95. Fazy te zostały zidentyfikowane jako $Ag_2Nb_4O_{11}$ oraz metaliczne srebro. Dla wyższych koncentracji srebra, linie pochodzące od $Ag_2Nb_4O_{11}$ znikają, natomiast linie pochodzące od Ag pozostają, a ich intensywność rośnie wraz ze wzrostem x. Stosunek intensywności głównej linii $Ag_2Nb_4O_{11}$ do głównej linii $AgNbO_3$ dla próbki AN95 wynosi 0,007, a głównej linii metalicznego Ag do głównej linii AN dla próbki AN105 jest równy 0,02.



Rys. 38. Ewolucja dwóch wybranych linii dyfrakcyjnych dla ceramiek $Ag_xNbO_{2.5+x/2}$ w funkcji proporcji srebra do niobu x.

Rysunek 38 przedstawia ewolucję wybranych wysokokątowych multipletów w funkcji x. Z rysunku jasno wynika, że ze wzrostem koncentracji srebra postępuje rozdzielanie multipletów. Oznacza to wzrost dystorsji komórki elementarnej. Dodatkowo dublety $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ są lepiej rozdzielone dla wyższych x, co oznacza węższe linie dyfrakcyjne. Potwierdziły to

profile dyfrakcyjne, uzyskane dzięki analizie Rietvelda. Szerokość połówkowa FWHM linii (228) $K_{\alpha 1}$ maleje z x (rysunek 39). Węższe linie dyfrakcyjne wskazują na większy strukturalny porządek, większą homogeniczność materiału.

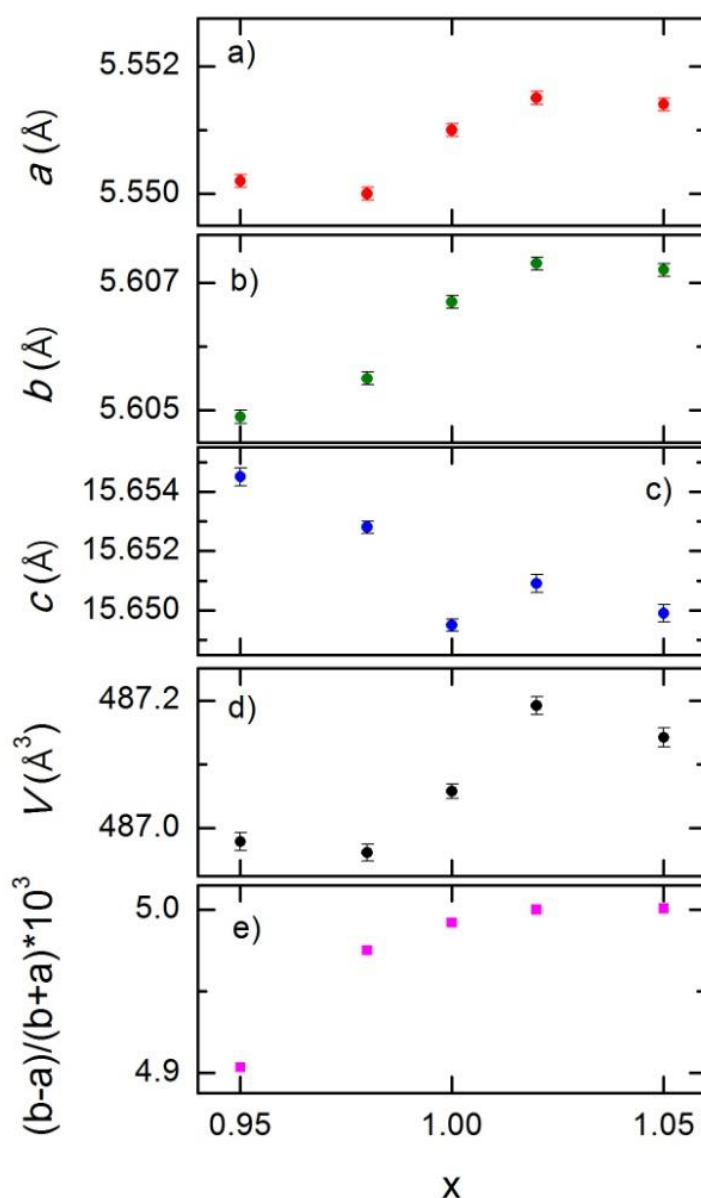


Rys. 39. Zależność szerokości połówkowych (FWHM) dla linii (228) $K_{\alpha 1}$ w funkcji koncentracji srebra x .

Analizy Rietvelda dyfraktogramów zostały wykonane dla rombowej grupy przestrzennej $Pbcm$ i zwielokrotnionej komórki elementarnej $a_c\sqrt{2}$, $a_c\sqrt{2}$ i $4a_c$ (a_c – komórka pseudo-perowskitowa). Zależności parametrów i objętości komórki elementarnej w funkcji stężenia srebra x są przedstawione na rys. 40 a-d. Zarówno parametry a i b jak i objętość komórki elementarnej rosną ze wzrostem koncentracji srebra x , podczas gdy parametr c maleje. Można było spodziewać się bardziej znaczących zmian objętości komórki elementarnej, dla materiału o strukturze perowskitu, przy niedoborze kilku procent jonów A. Taka słaba zależność może być wyjaśniona tym, że badania XRD zostały wykonane w temperaturze pokojowej dla fazy antyferroelektrycznej, której pojawieniu się towarzyszy najczęściej zmniejszenie się objętości komórki elementarnej [52].

Rys. 40e przedstawia zależność rombowości komórki elementarnej (ang. orthorhombicity), definiowanej jako $(b-a)/(a+b)$, w funkcji koncentracji srebra. Rombowość silnie wzrasta wraz ze wzrostem x i wykazuje tendencję do nasycenia dla x większych niż 1,02. Warto przypomnieć, że dla faz ferro- i antyferroelektrycznych jony niobu i srebra są przesunięte w kierunku osi b [8,9,51]. Prowadzi to do konkluzji, że im większe wartości rombowości i parametru b , tym większe są przesunięcia jonów Nb i Ag, i w konsekwencji tym większe elektryczne momenty dipolowe. Te charakterystyki wskazują, że mimo

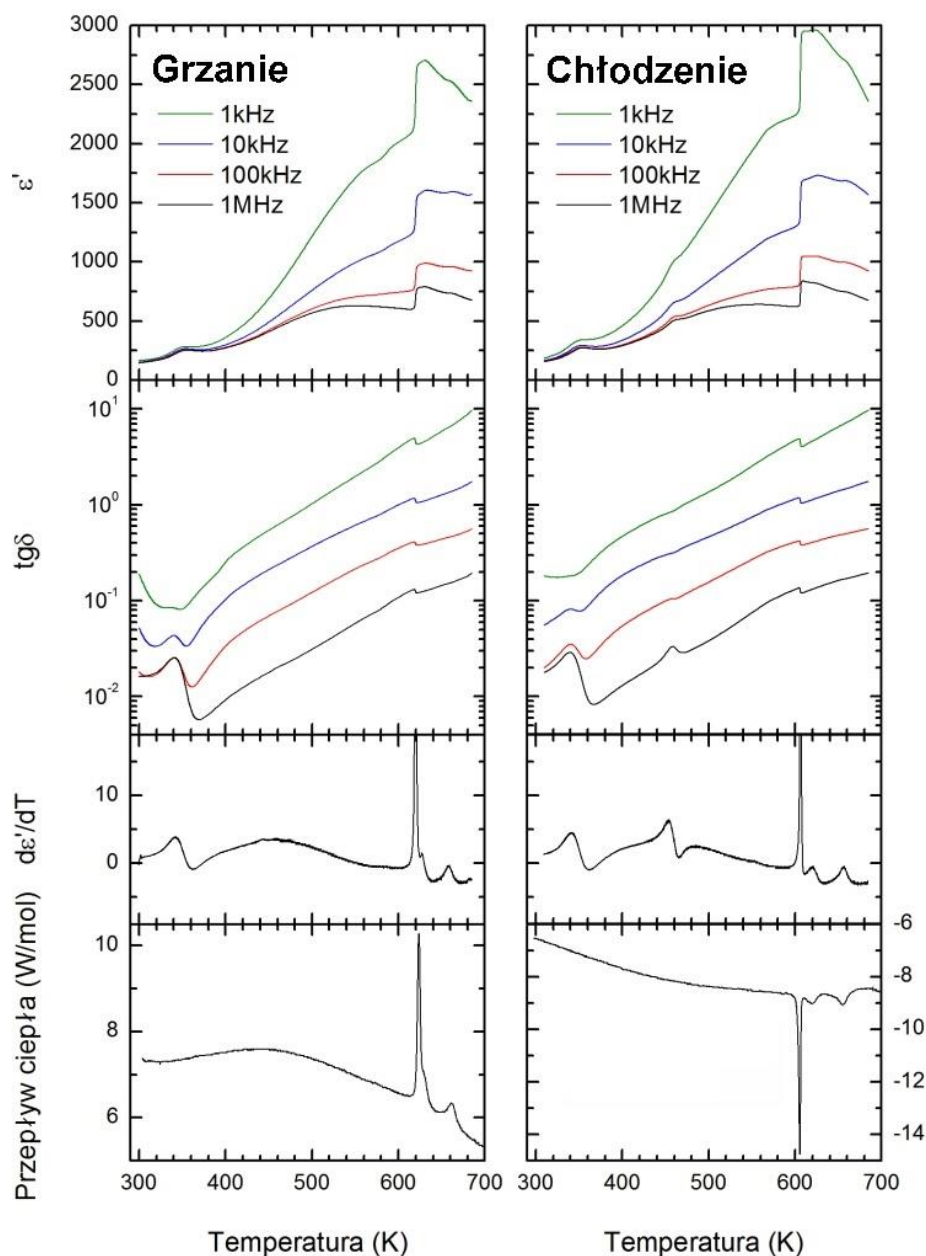
pojawienia się metalicznego srebra, nadmiar tlenku srebra Ag_2O w nominalnej kompozycji znacząco poprawia jednorodność fazy perowskitowej, a zatem i jakość ceramiek AgNbO_3 . Kilka procent nadmiaru srebra w substratach zapewnia uformowanie stechiometrycznej fazy niobianu srebra AgNbO_3 . Część z tego tlenku srebra Ag_2O rozkłada się do metalicznego srebra. Zwykle, spiekanie stechiometrycznej mieszaniny, prowadzi do AgNbO_3 cechującego się niedoborem srebra. Niniejsze badania pokazują, że owe niedobory mogą być skompensowane przez nadmiar srebra w wyjściowej mieszaninie.



Rys. 40. a-c) parametry i d) objętość komórki elementarnej, oraz e) rombowość sieci krystalicznej ceramiek AN_x w funkcji stężenia srebra x .

3.2.2. Badania dielektryczne i kalorymetryczne $\text{Ag}_x\text{NbO}_{2.5+x/2}$

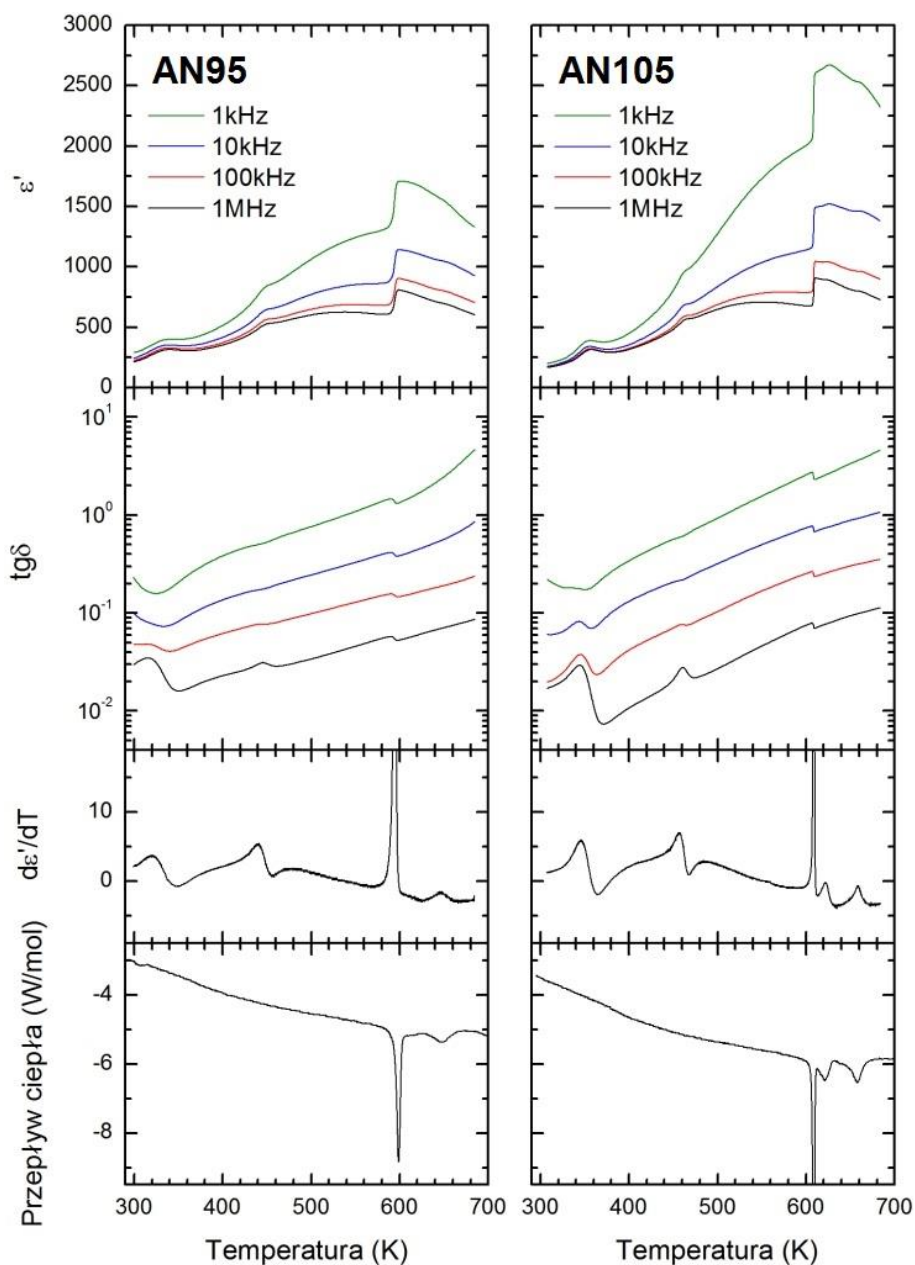
Na rysunku 41 przedstawiono zależności przenikalności elektrycznej $\epsilon'(T)$, tangensa kąta strat $\text{tg}\delta(T)$, pochodnej przenikalności elektrycznej $d\epsilon'(T)/dT$ i przepływu (strumienia) ciepła zmierzonych dla ceramiki AgNbO_3 dla grzania i chłodzenia. Pochodna $d\epsilon'(T)/dT$ została wyznaczona dla ϵ' zmierzonego dla częstości pola równej 1 MHz. Pozwala ona na dokładniejsze wyznaczenie temperatur przemian fazowych [74]. Przenikalność $\epsilon'(T)$ wykazuje charakterystyczny, dla niobianu srebra kształt, który cechują dwa szerokie maksima w 340 i 540 K oraz skok w 605 K. Jak już wspomniano wcześniej we Wstępie, te temperatury są związane odpowiednio z przemianami M_1-M_2 , M_2-M_3 oraz M_3-O_1 . Ponadto $\epsilon'(T)$ wykazuje anomalie w 455, 634 i 660 K. Pierwsza z nich, widoczna dla pomiaru w procesie grzania jedynie jako punkt przegięcia, jest związana z temperaturą zamarzania T_f [51,56], druga z przemianą O_1-O_2 , trzecia zaś z przemianą O_2-T . Tangens kąta strat zmierzony dla chłodzenia wykazuje dwa maksima i skok. Anomalie te są związane odpowiednio z przemianą M_1-M_2 , T_f oraz przemianą antyferroelektryk-paraelektryk M_3-O_1 . Warto zauważyć, że $\text{tg}\delta(T)$ nie wykazuje anomalii w okolicy przemiany M_2-M_3 . Dyspersja dielektryczna widoczna dla niskich częstotliwości i wysokich temperatur, jest związana ze wzrostem przewodnictwa elektrycznego i tworzenia się dwuwarstwowego kondensatora [116,117]. Wykresy przepływu ciepła wykazują trzy endotermiczne piki w 624, 630 oraz 662 K dla procesu grzania i trzy egzotermiczne piki w 606, 619 i 655 K dla procesu chłodzenia. Piki te są związane odpowiednio z przemianami fazowymi M_3-O_1 , O_1-O_2 oraz O_2-T . Należy zwrócić uwagę na fakt, że wyniki uzyskane w pomiarach kalorymetrycznych są w bardzo dobrej zgodności z wynikami badań dielektrycznych. W badaniach DSC nie zaobserwowano anomalii przepływu ciepła w obszarze przemian M_1-M_2 i M_2-M_3 oraz temperatury zamarzania T_f .



Rys. 41. Temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej $\epsilon'(T)$, tangensa kąta strat $\text{tg}\delta(T)$, pochodnej $d\epsilon'(T)/dT$ (dla 1MHz) i przepływu ciepła dla ceramiki AgNbO_3 w procesach grzania i chłodzenia.

Rezultaty pomiarów dielektrycznych ($\epsilon'(T)$, $\text{tg}\delta(T)$ i $d\epsilon'(T)/dT$) oraz kalorymetrycznych, wykonanych dla chłodzenia dla ceramiek AN95 i AN105, są przedstawione na rysunku 42. W przypadku AN95 widzimy, że w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla AgNbO_3 , piki są szersze, a przebiegi badanych wielkości bardziej rozmyte. Ponadto zarówno badania dielektryczne, jak i DSC nie są w stanie zaobserwować przemiany $\text{O}_1\text{-O}_2$. Z kolei dla ceramiek

AN105 przebieg charakterystyk dielektrycznych ma „ostrzejszy” charakter, a piki $\epsilon'(T)$ i DSC stają się większe węższe.

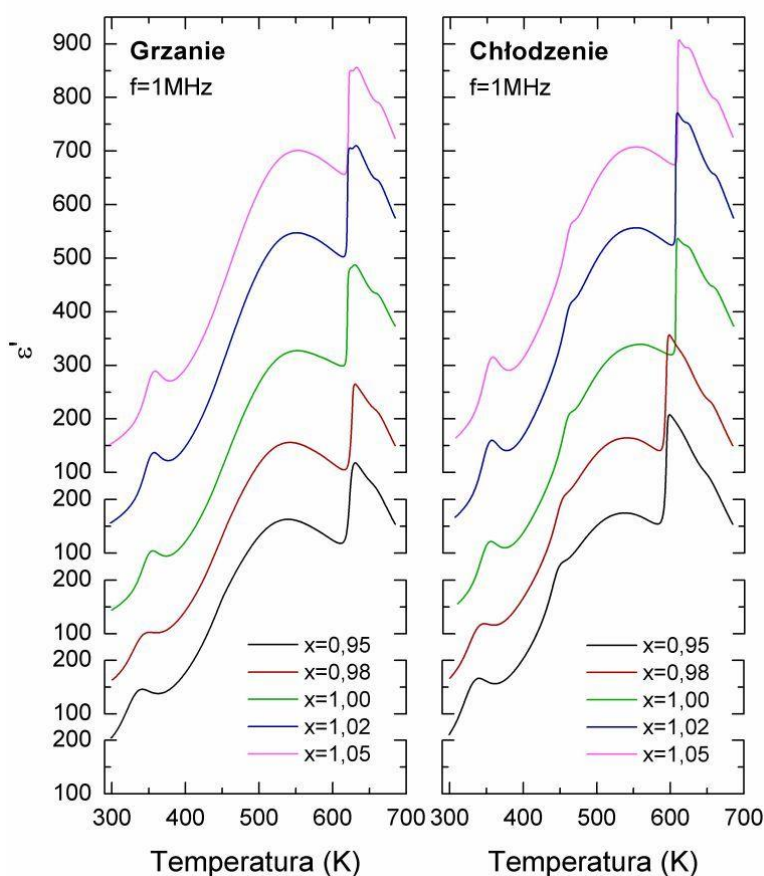


Rys. 42. Temperaturowe zależności $\epsilon'(T)$, $\text{tg}\delta(T)$, pochodnej $d\epsilon'(T)/dT$ (dla 1MHz) oraz przepływu ciepła zmierzone podczas chłodzenia dla ceramiek $\text{Ag}_{0,95}\text{NbO}_{2,975}$ i $\text{Ag}_{1,05}\text{NbO}_{3,025}$.

Temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej, zmierzone podczas procesów grzania i chłodzenia dla częstości pola pomiarowego 1 MHz, dla badanych stężeń srebra x , zostały zestawione na rysunku 43. Widzimy, że kształt $\epsilon'(T)$ zmienia się stopniowo od stosunkowo

gładkiego dla AN95 do znacznie ostrzejszego i z wyraźnymi maksimami i anomaliami dla AN105. Ewolucja temperaturowa $\varepsilon'(T)$ dla próbki AN105 jest najbardziej zbliżona do tej obserwowanej dla monokryształów AgNbO_3 [120]. Rezultaty badań dielektrycznych wskazują, że wzrostem koncentracji srebra x :

- maksima $\varepsilon'(T)$ i $\text{tg}\delta(T)$ związane z przemianą M_1 - M_2 przesuwają się w kierunku wyższych temperatur (3,5 K/%Ag) i stają się wyższe;
- anomalia $\varepsilon'(T)$ i maksimum $\text{tg}\delta(T)$ związane z temperaturą zamarzania T_f przesuwają się w kierunku wyższych temperatur (2,6 K/%Ag);
- maksimum $\varepsilon'(T)$ związane z przemianą M_2 - M_3 staje się nieznacznie wyższe i przemieszcza się w kierunku wyższych temperatur (2,1 K/%Ag);



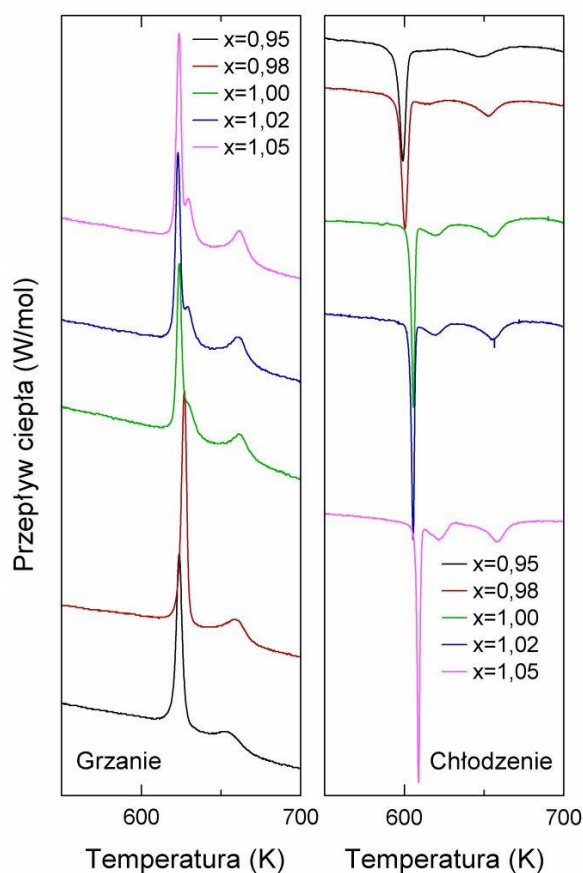
Rys. 43. Temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej ceramiek $\text{Ag}_x\text{NbO}_{2.5+x/2}$, zmierzone podczas grzania i chłodzenia, i częstotliwości pola pomiarowego 1 MHz.

- skoki $\varepsilon'(T)$ i $\text{tg}\delta(T)$ związane z przemianą M_3 - O_1 stają się ostrzejsze i większe oraz przesuwają się w kierunku wyższych temperatur (1,2 K/%Ag). Ponadto przedział temperatury, w którym ona zachodzi znacząco maleje;

- małe maksimum $\varepsilon'(T)$ obserwowane dla procesu grzania i anomalia $\varepsilon'(T)$ obserwowana dla chłodzenia, związane z przemianą O_1-O_2 , stają się bardziej widoczna i przesuwają się w kierunku wyższych temperatur (1,1 K/%Ag);
- anomalia $\varepsilon'(T)$ związana z przemianą O_2-T staje się wyższa i bardziej widoczna oraz przesuwa się w kierunku wyższych temperatur (1 K/%Ag).

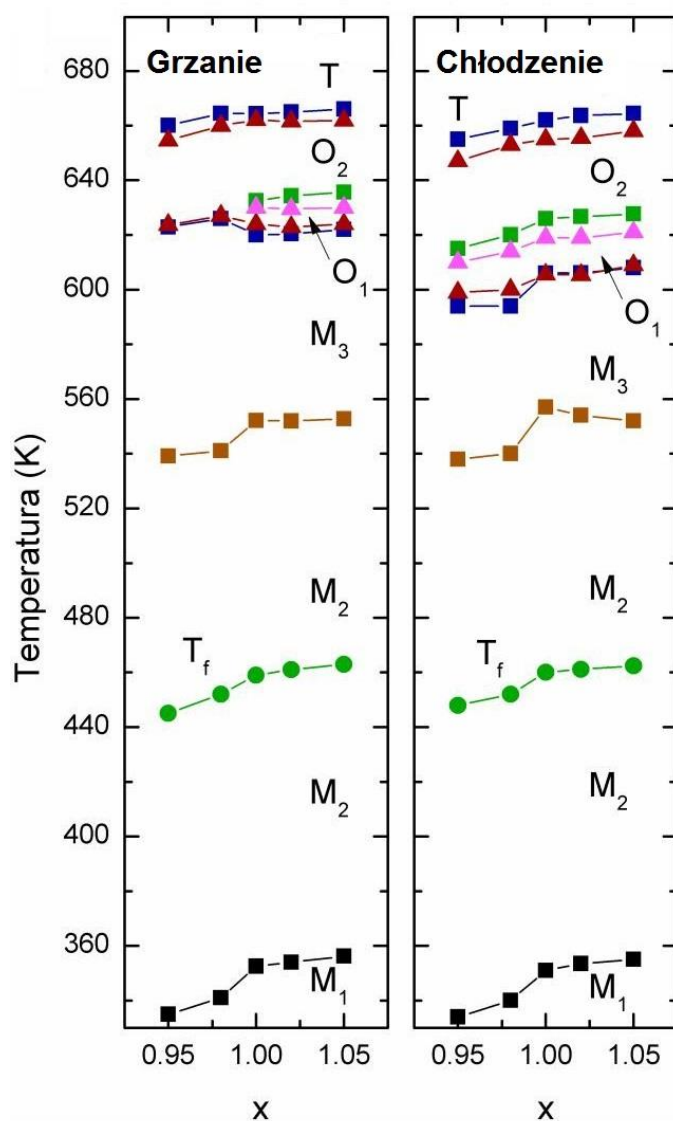
Rysunek 44 przedstawia zestawienie temperaturowych zależności przepływu ciepła (krzywe DSC) dla wszystkich badanych koncentracji srebra zmierzonych dla procesów grzania i chłodzenia z prędkością 5 K/min. Łatwo zauważyć, że wraz ze wzrostem x :

- duży pik reprezentujący przemianę M_3-O_1 staje się węższy, wyższy i przesuwa się w kierunku wyższych temperatur (1 K/%Ag);
- pojawia się pik związany z przemianą O_1-O_2 , który stopniowo rośnie, staje się węższy i przesuwa się w kierunku wyższych temperatur (0,9 K/%Ag);
- pik związany z przemianą O_2-T staje się węższy, większy i przesuwa się w kierunku wyższych temperatur (1.3 K/%Ag).



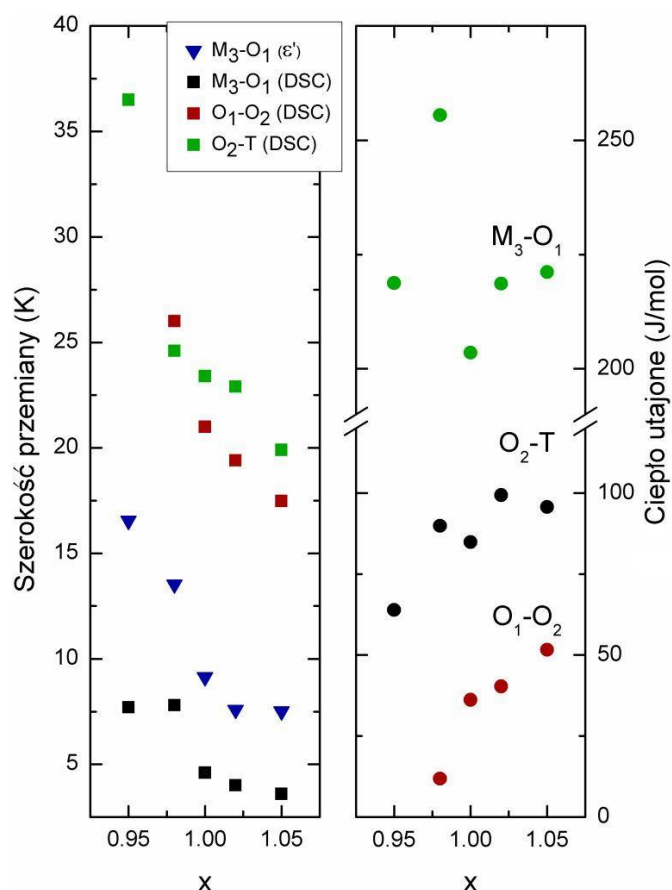
Rys. 44. Temperaturowe zależności przepływu ciepła (DSC) dla ceramiek $Ag_xNbO_{2.5+x/2}$ zmierzone w procesach grzania i chłodzenia z prędkością 5 K/min.

Zależności temperatur przemian fazowych od stężenia srebra x , uzyskana dzięki różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC, mają bardzo podobny charakter do tych otrzymanych w pomiarach dielektrycznych. Na podstawie tych dwóch badań utworzono diagram fazowy $\text{Ag}_x\text{NbO}_{2,5+x/2}$ zarówno dla procesu grzania jak i chłodzenia (rys. 45). Temperatury wszystkich obserwowanych przemian fazowych zależą istotnie od koncentracji srebra x , jednakże te zależności są silniejsze dla przemiany M_1 - M_2 i temperatury zamarzania T_f , niż dla pozostałych.



Rys. 45. Temperatury przemian fazowych w funkcji stężenia srebra x , wyznaczone w procesach grzania i chłodzenia. Wartości temperatur uzyskane z pomiarów DSC oznaczono trójkątami, a z dielektrycznych kwadratami.

Szerokość obserwowanych przemian fazowych oraz ich ciepło utajone grają istotną rolę w oszacowaniu jakości badanych ceramiek. Mianowicie: im większe ciepło utajone i im mniejsza szerokość przemiany, tym wyższa jakość ceramiki. Na rysunku 46 przedstawiono obie wymienione wielkości w funkcji koncentracji srebra x . Wielkości te zostały obliczone na podstawie wyników badań kalorymetrycznych DSC dla przemian M_3-O_1 , O_1-O_2 oraz O_2-T . Dla przemiany M_3-O_1 dodano także wartości uzyskane z wyznaczenia szerokości skoku zależności $\epsilon'(T)$.



Rys. 46. Zależność szerokości przemiany i ciepła utajonego AN_x od stężenia srebra x dla przemian M_3-O_1 , O_1-O_2 i O_2-T .

Dla celów dalszej analizy należy przyjąć, że badane ceramiki $Ag_xNbO_{2.5+x/2}$ są w istocie kompozytami złożonymi z matrycy perowskitowej niobianu srebra $AgNbO_3$ i osadzonymi w niej wydzieleniami metalicznego srebra (SEM, XRD), oraz że obecność metalicznego srebra nie zmienia w sposób znaczący właściwości dielektrycznych i termicznych tego materiału (badania dielektryczne i DSC). Ponadto należy zauważyć, że ceramiki o nominalnym stężeniu srebra x sięgającej wartości 1 cechuje niedobór srebra z losowo rozłożonymi wakansami Ag, czego dowodzi dyfuzyjność obserwowanych przemian

fazowych. Na podstawie prezentowanych wyżej wyników możemy stwierdzić, że 2% nadmiaru srebra w mieszaninie wyjściowej zapewnia otrzymanie homogenicznej ceramiki niobianu srebra o strukturze perowskitu. Rezultaty otrzymane dla AN102 i AN105 wskazują, że nie jest możliwe otrzymanie ceramiki z niedoborem niobu.

Prezentowane w tej części pracy wyniki wnoszą także istotny wkład w zrozumienie natury poszczególnych faz i mechanizmów przemian fazowych. Zależność temperatur przemian fazowych od koncentracji srebra x jest silniejsza dla przemian niskotemperaturowych niż dla przemian wysokotemperaturowych. Z badań strukturalnych wiadomo, że przemiany M_3-O_1 , O_1-O_2 i O_2-T są głównie związane z obrotami oktaedrów tlenowych [8,121]. Dlatego można oczekiwać, że niedobór jonów A w sieci krystalicznej perowskitu ABO_3 , nie powinien w znaczący sposób wpływać na temperatury tych przemian, chociaż podczas przemiany M_3-O_1 obrotom oktaedrów towarzyszą przemieszczenia jonów Nb [8,51]. Także, jony srebra odgrywają istotną rolę w pojawianiu się fazy ferroelektrycznej/ferrielektrycznej (M_1) i antyferroelektrycznych (M_2 i M_3). Te stany polarne pojawiają się wskutek przesunięć zarówno jonów niobu jak i srebra. Niedobór srebra zmniejsza więc ilość oddziałujących dipoli elektrycznych. Ponadto zmniejsza on także wartości parametru b komórki elementarnej i dystorsji rombowej, a tym samym przesunięcia jonów i w konsekwencji zmniejsza on wartość powstających elektrycznych momentów dipolowych. Konsekwencją niedoboru Ag jest więc zmniejszenie oddziaływań dipol-dipol i obniżenie temperatur przemian fazowych M_1-M_2 , M_2-M_3 oraz temperatury zamarzania T_f . Podobne zachowanie temperatur przemian fazowych zaobserwowano dla podstawienia tantalu w miejsce niobu w roztworach stałych $AgTa_xNb_{1-x}O_3$ [7,62].

Podsumowanie rozdziału

Badania SEM i XRD ceramiki niestechiometrycznego niobianu srebra $Ag_xNbO_{2.5+x/2}$, ($0.95 \leq x \leq 1.05$) otrzymane metodą reakcji w fazie stałej, wykazały że ceramiki składały się głównie z fazy perowskitu. Tylko dla $x=0,95$ zaobserwowano niewielką ilość fazy $Ag_2Nb_4O_{11}$. Dla wszystkich składów pojawiają się wydzielения metalicznego srebra, których ilość rośnie wraz z x , a które nie wpływają znacząco na właściwości dielektryczne i cieplne badanych ceramiki. Pokazano, że 2% nadmiaru Ag_2O w wyjściowej kompozycji podnosi homogeniczność fazy perowskitowej i zapewnia dobrą jakość ceramiki.

Badania rentgenowskie pokazały, że ze wzrostem zawartości srebra x znacząco rośnie rombowość i parametr b komórki elementarnej, co wskazuje na zwiększenie przesunięć jonów Nb.

Koncentracja srebra nie wpływa znacząco na wartość przenikalności elektrycznej, jednakże zmienia drastycznie charakter zależności $\epsilon'(T)$ w sąsiedztwie przemian fazowych. Ceramiki z niedoborem srebra wykazują bardziej rozmyte przemiany fazowe. Wraz ze wzrostem x , $\epsilon'(T)$ przybiera ostrzejszy charakter, a przemiany stają się lepiej widoczne. Pomiarzy kalorymetryczne potwierdzają te charakterystyki. Ciepła utajone przemian rosną podczas gdy szerokości pików DSC maleją ze wzrostem koncentracji srebra.

Temperatury przemian fazowych związane z obrotami oktaedrów tlenowych zależą nieznacznie od koncentracji srebra x , podczas gdy przemiany między fazami polarnymi, ferrielektryczną M_1 oraz antyferroelektrycznymi M_2 i M_3 , jak również temperatura zamarzania T_f silnie zależą od x . Dzieje się tak ponieważ przesunięcia jonów Ag tworzą elektryczne momenty dipolowe, które wraz z dipolami związanymi z przesunięciami jonów Nb, tworzą w AgNbO_3 fazy polarne. Wzrost koncentracji srebra prowadzi zarówno do wzrostu liczby oddziałujących dipoli jak i wzrostu ich wielkości, co podnosi interakcje dipol-dipol i w konsekwencji podnosi temperatury przemian pomiędzy fazami polarnymi.

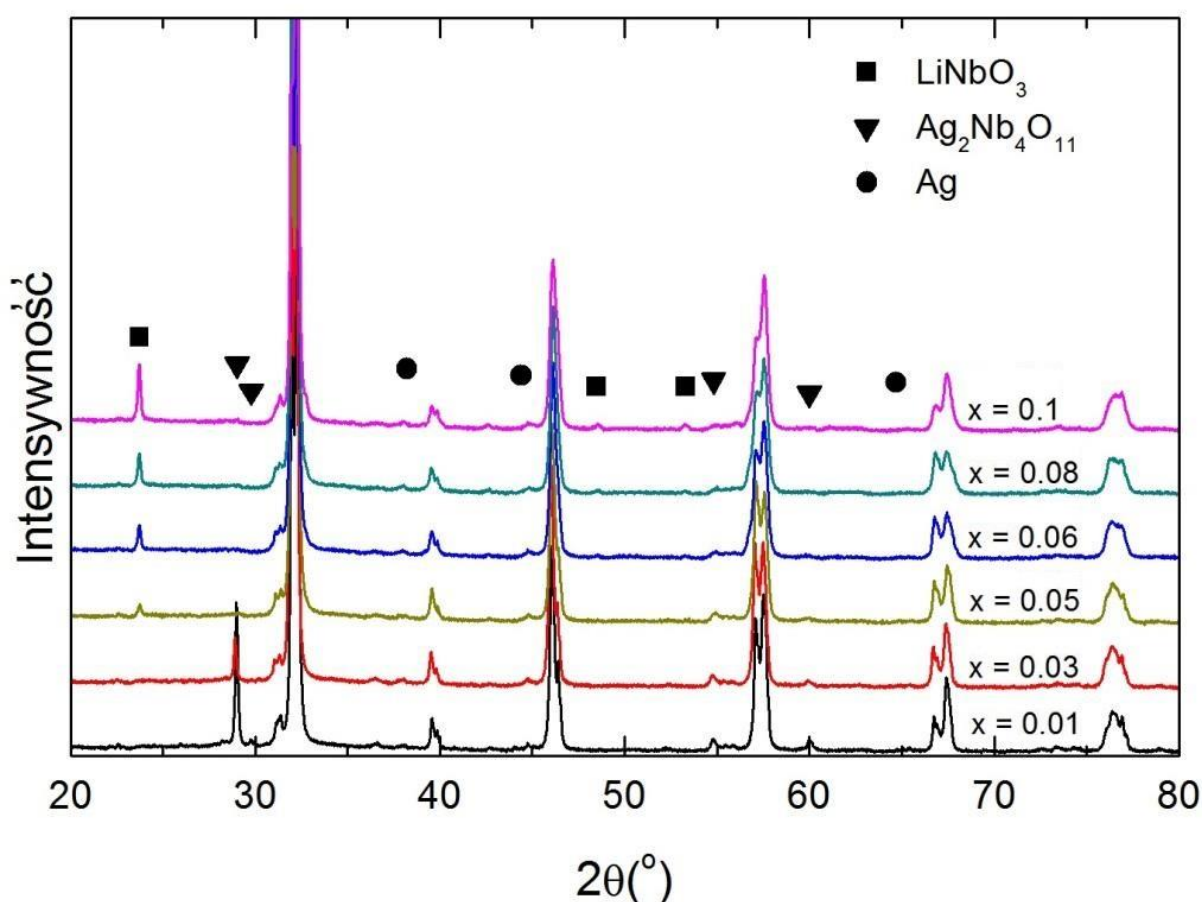
3.3. *Badania mikrostruktury, właściwości dielektrycznych i dynamiki sieci krystalicznej roztworów stałych $Ag_{1-x}Li_xNbO_3$*

Jak to zaznaczono w rozdziale pierwszym, ALN cechują się atrakcyjnymi właściwościami dielektrycznymi, co sprzyja ich potencjalnemu wykorzystaniu w przyszłości. Wymaga to jednak opracowania ekonomicznej technologii produkcji ceramiki o wysokiej jakości. Istotna w tym względzie jest znajomość mikrostruktury ceramiki. Co prawda w literaturze znajdują się prace poświęcone tej tematyce [5,70,122] jednak użyte tam techniki (EDS) nie są czułe na pierwiastki lekkie, jak np. lit. Ponadto w celu zrozumienia źródła pożądanych właściwości ALN niezbędne jest zbadanie dynamiki sieci krystalicznej tego materiału. Podobnie jak badania strukturalne również i badania nieelastycznego rozpraszania światła były już wykonane dla ALN [5,123], jednak w badaniach tych nie uzyskano, z powodów ograniczeń aparaturowych, niskoczęstotliwościowej części widma Ramana a zatem analiza pominęła ruchy relaksacyjne jonów niobu.

Niniejszy podrozdział jest poświęcony badaniom roztworów stałych $Ag_{1-x}Li_xNbO_3$ dla $0 \leq x \leq 0,1$, czyli w okolicy przemiany z rombowej fazy *Pbcm* do romboedrycznej fazy *R3c* [83] i jest on zorganizowany w następujący sposób: w punkcie pierwszym omówione zostaną rezultaty kompleksowych badań rentgenowskich XRD, mikroskopowych SEM i EDS uzupełnionych o badania metodą czułą na pierwiastki lekkie, mianowicie spektroskopii masowej SIMS. W drugim podrozdziale omówione zostaną badania dielektryczne i termiczne ALN, które pozwolą na zaproponowanie diagramu fazowego tego materiału. W podrozdziale trzecim zostanie przeprowadzona analiza widm Ramana roztworów ALN. Na przykładzie analizy widm $Ag_{0,96}Li_{0,04}NbO_3$ zostaną przedyskutowane modele wykorzystywane do opisu kwazielastycznego rozpraszania światła. Następnie dynamika sieci zostanie związana z pojawieniem się polaryzacji w układzie. Ponadto, dla części modów zaproponowane zostanie ich przypisanie do drgań poszczególnych jonów. W końcu charakter widm Ramana i zachodzących w nich zmian zostanie porównany z tymi obserwowanymi dla klasycznego ferroelektryka Bi_2WO_6 .

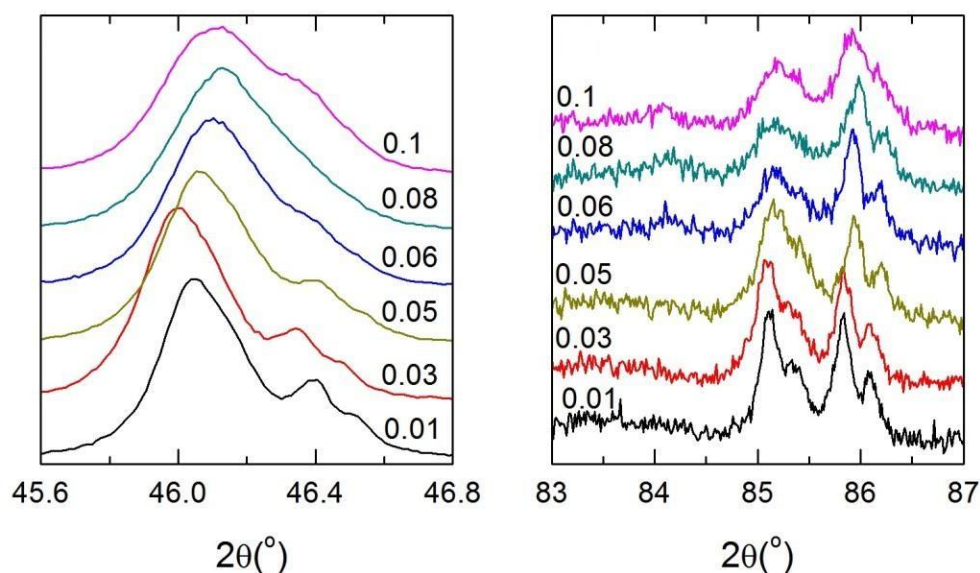
3.3.1. Charakteryzacja ceramiek $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$

Ceramiki roztworów stałych $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ otrzymane metodą reakcji w fazie stałej były jasnobrązowe, dobrej jakości, miały niewielką porowatość i gęstość około 94-96% wartości teoretycznej [65]. W ceramikach tych jednak, można zauważyć niewielkie ilości wytrąceń metalicznego srebra. Badania rentgenowskie wykonano w temperaturze pokojowej przy użyciu promieniowania $\text{Cu K}\alpha$. Otrzymane dyfraktogramy są przedstawione na rysunku 47. Zawierają one głównie linie pochodzące od fazy perowskitowej. Ponadto dla $x \leq 0,04$ widoczne są linie fazy wtórnej zidentyfikowanej jako $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$. Intensywność tych linii maleje wraz ze wzrostem zawartości litu. Dla $x \geq 0,05$ pojawiają się linie innej fazy wtórnej, zidentyfikowanej jako LiNbO_3 , których intensywność rośnie wraz ze wzrostem x . Pojawianie się tych samych faz wtórnych w ceramikach ALN obserwowano w pracy [5].

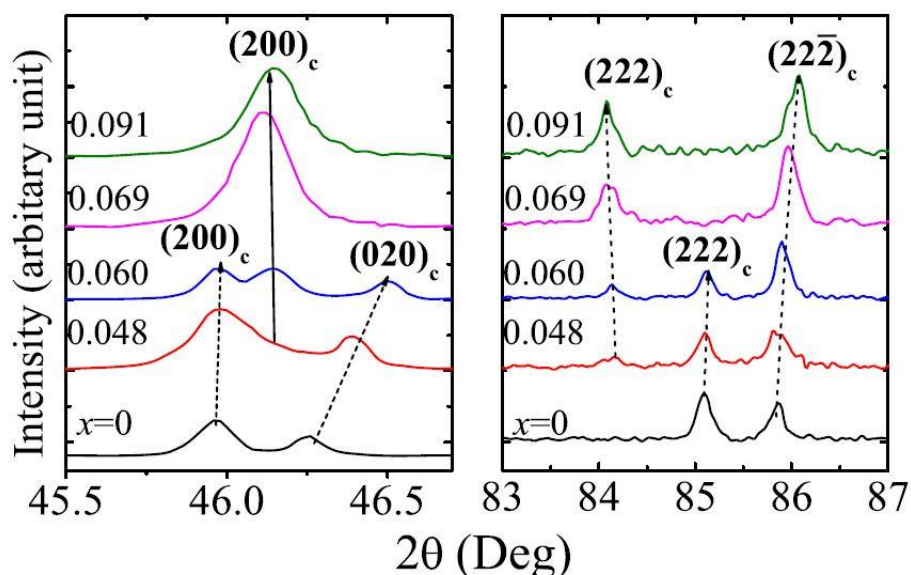


Rys. 47. Dyfraktogramy ceramiek $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ dla promieniowania $\text{Cu K}\alpha$. Kwadratami, trójkątami i kołami oznaczono linie pochodzące odpowiednio od LiNbO_3 , $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ i metalicznego srebra.

Rys. 48 przedstawia ewolucję dwóch multipletów w funkcji zawartości Li, porównaną z bardziej czytelną, bo otrzymaną przy użyciu monochromatycznego promieniowania Cu $K_{\alpha 1}$, ewolucją tych samych multipletów ceramiek ALN (rys. 49) [83]. Porównanie wskazuje na ten sam charakter zmian poszczególnych linii związany ze zmianą symetrii z rombowej z grupą przestrzenną $Pbcm$ na romboedryczną z grupą $R3c$, obserwowaną dla koncentracji Li z przedziału $0.05 \div 0.06$ [83].

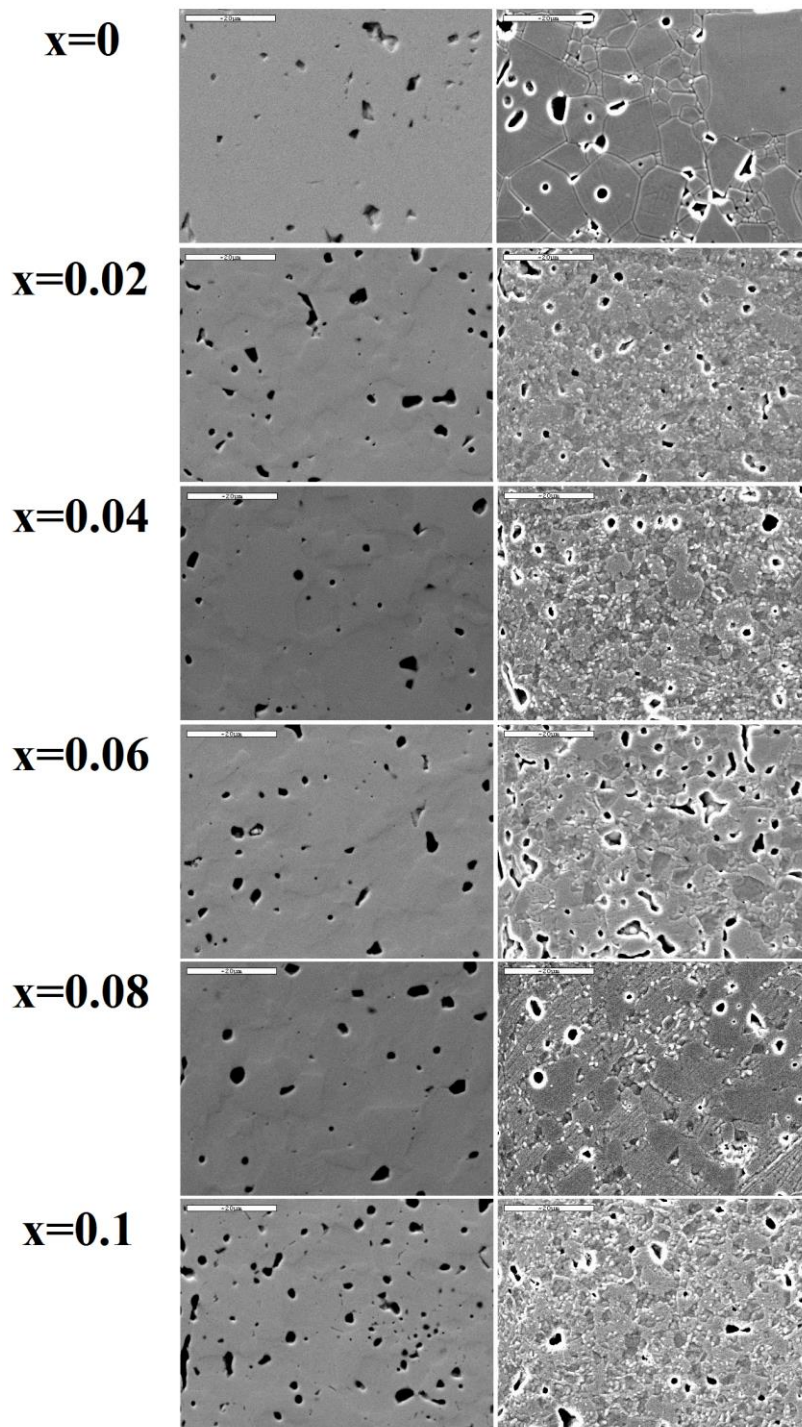


Rys. 48. Ewolucja dwóch multipletów podczas przemiany $Pbcm$ - $R3c$.



Rys. 49. Ewolucja dwóch multipletów podczas przemiany $Pbcm$ - $R3c$ (z pracy [83]).

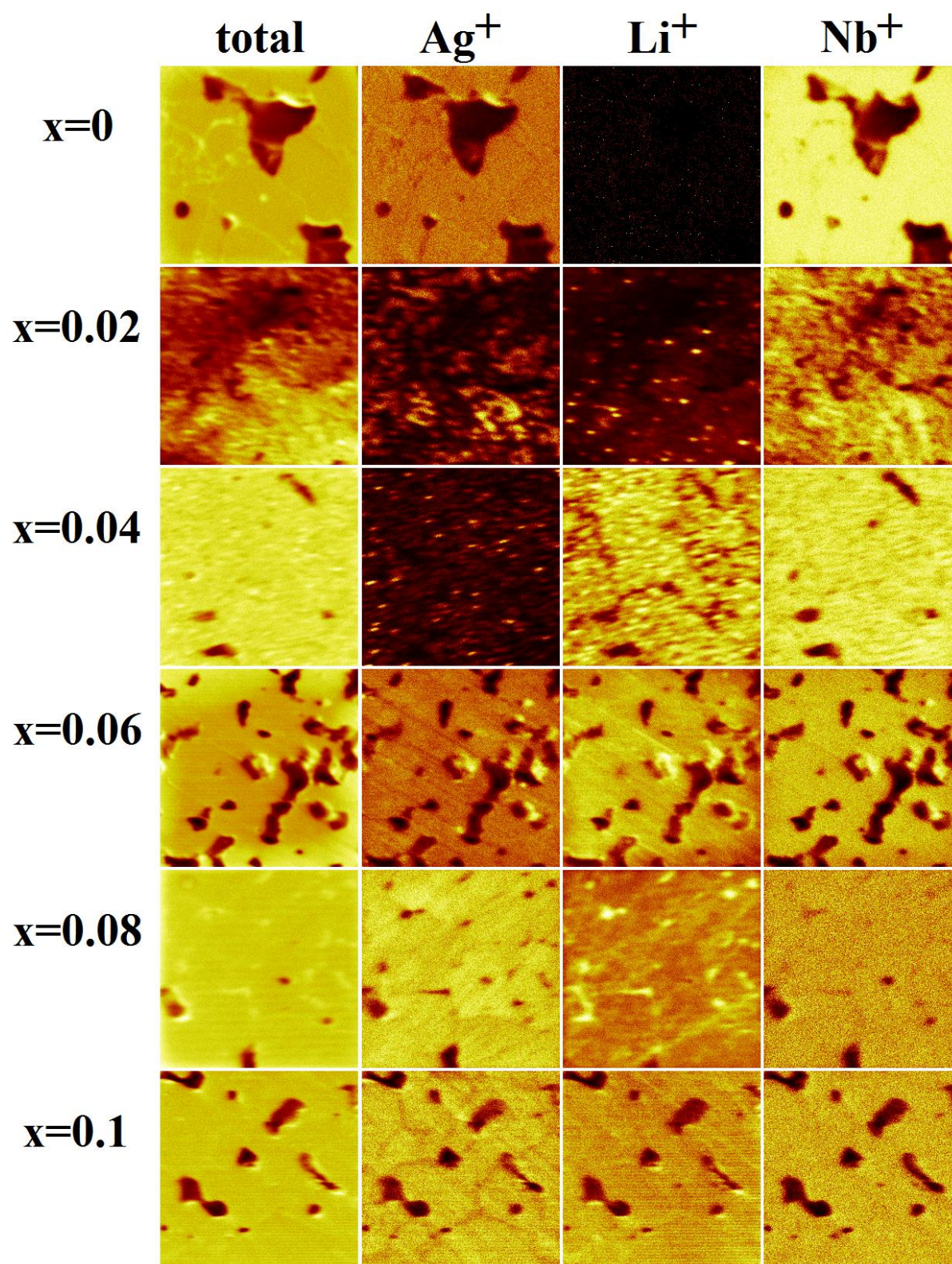
W celu zbadania mikrostruktury ceramiek $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ przeprowadzono badania mikroskopowe SEM.



Rys. 50. Obrazy SEM wykonane dla ceramiek $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$. Po lewej stronie przedstawiono obrazy wypolerowanych próbek w obrazowaniu kompozycyjnym (BSE). Z kolei po prawej stronie przedstawiono obrazy wypolerowanych i wytrawionych termicznie powierzchni dla obrazowania topologicznego (SE). Biały pasek oznacza 20 μm .

Rys. 50 przedstawia obrazy kompozycyjne (BSE) wypolerowanych powierzchni i obrazy topograficzne (SE) wypolerowanych i termicznie trawionych powierzchni ceramiek ALN. Obrazy kompozycyjne wskazują na dużą homogeniczność próbek i niewielki wpływ stężenia litu na porowatość ceramiek. Generalnie, ceramiki ALN wykazują strukturę ziaren inną od tej obserwowanej dla niestechiometrycznego niobianu srebra. Dla ceramiki AgNbO_3 obserwuje się dobrze wykształcone ziarna o różnej wielkości, zmieniającej się w przybliżeniu od 1 do 30 μm . W przypadku pozostałych ceramiek zaobserwowano pojedyncze ziarna wielkości ok. 6 μm otoczone dużą ilością małych ziaren o średnicy około 1 μm . Ilość większych ziaren zwiększa się ze wzrostem koncentracji Li. Wyniki SEM są w dobrej zgodności z innymi pracami [5,122].

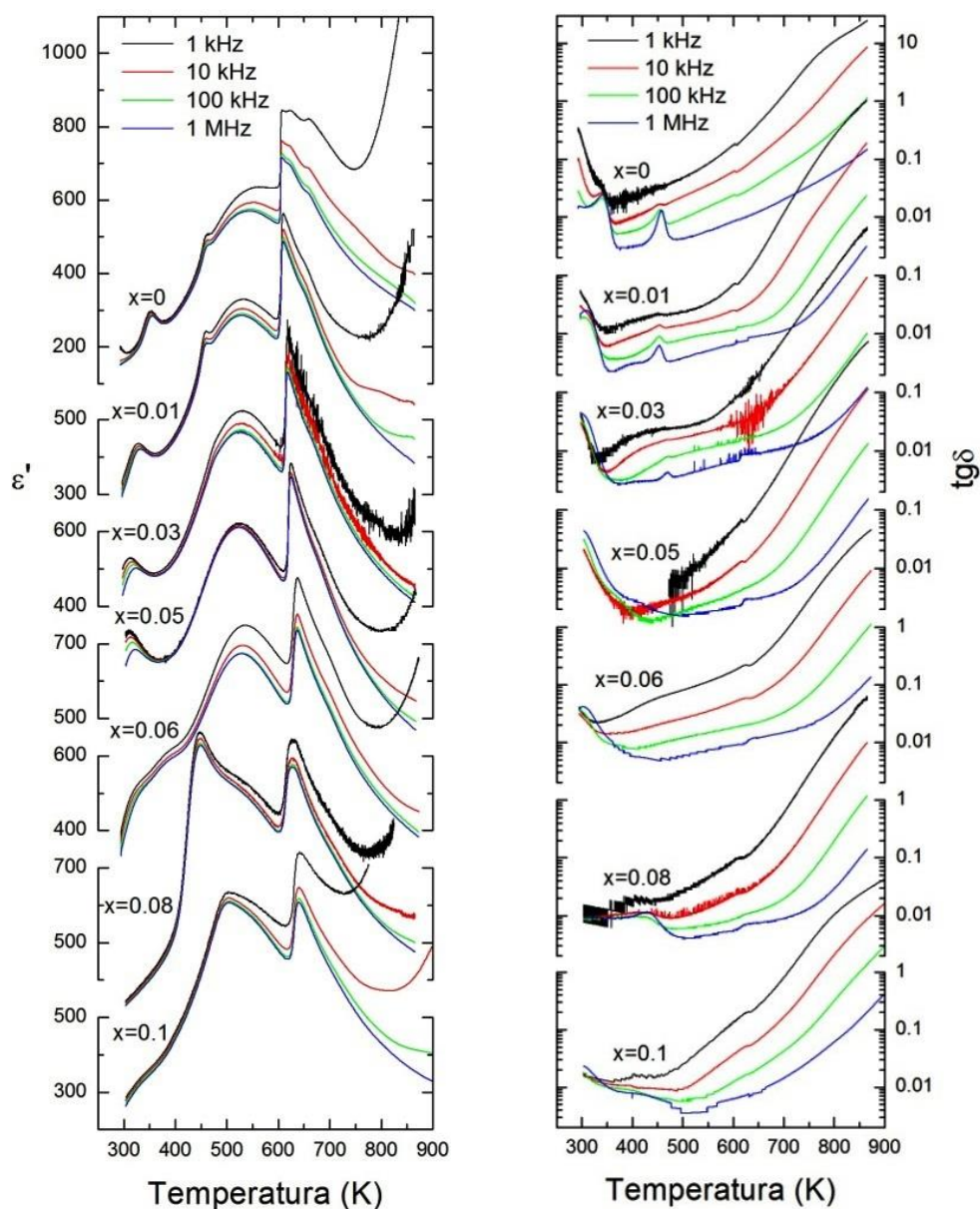
Badania mikroskopowe zostały poszerzone o spektroskopię mas jonów wtórnych (SIMS), która umożliwia detekcję wszystkich jonów niezależnie od ich liczby atomowej. Rozkłady jonów Ag, Li i Nb oraz sumarycznej liczby jonów (kolumna total), uzyskane dla wypolerowanych powierzchni ceramiek ALN, zostały przedstawione na rysunku 51. W przypadku ceramiek ALN2 badania były utrudnione ze względu na ładowanie się próbek. Analiza wyników potwierdza wnioski wyciągnięte z badań mikroskopowych, że badane ceramiki $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ są niemalże homogeniczne, o czym świadczą niewielkie kontrasty widoczne na obrazach rozkładów Ag^+ i Nb^+ . Jednakże, jony Li mogą nieznacznie preferować występowanie na granicach ziaren i w okolicach dziur.



Rys. 51. Obrazy rozkładu jonów w ceramiek $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ uzyskane metodą spektroskopii masowej SIMS.

3.3.2. Badania dielektryczne $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$

Rysunek 52 przedstawia temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej $\epsilon'(T)$ oraz tangensa kąta strat $\text{tg}\delta(T)$ ceramiek $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ zmierzone w procesie chłodzenia.



Rys. 52. Temperaturowe zależności $\epsilon'(T)$ i strat $\text{tg}\delta(T)$ dla ceramiek $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ zmierzone dla częstotliwości od 1 kHz do 1 MHz w chłodzeniu.

Uważny czytelnik zauważy z pewnością, że dyspersja dielektryczna, związana z tworzeniem się dwuwarstwowego kondensatora w obszarze warstw przyelektrodowych i nie odzwierciedlająca rzeczywistych właściwości materiału [116], w ceramikach ALN pojawia się w znacznie wyższych temperaturach (550 K) niż miało to miejsce dla niestechiometrycznego niobianu srebra (350 K, rys. 41 i 42). Ta różnica wynika na skutek różnego sposobu przygotowania srebrnych elektrod pomiarowych.

Dla stężenia litu $x \leq 0,05$, temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej $\epsilon'(T)$ wykazują kształt charakterystyczny dla AgNbO_3 . Dla tego przedziału koncentracji, ze wzrostem x obserwuje się następującą ewolucję anomalii $\epsilon'(T)$ i związanych z nimi przemian fazowych:

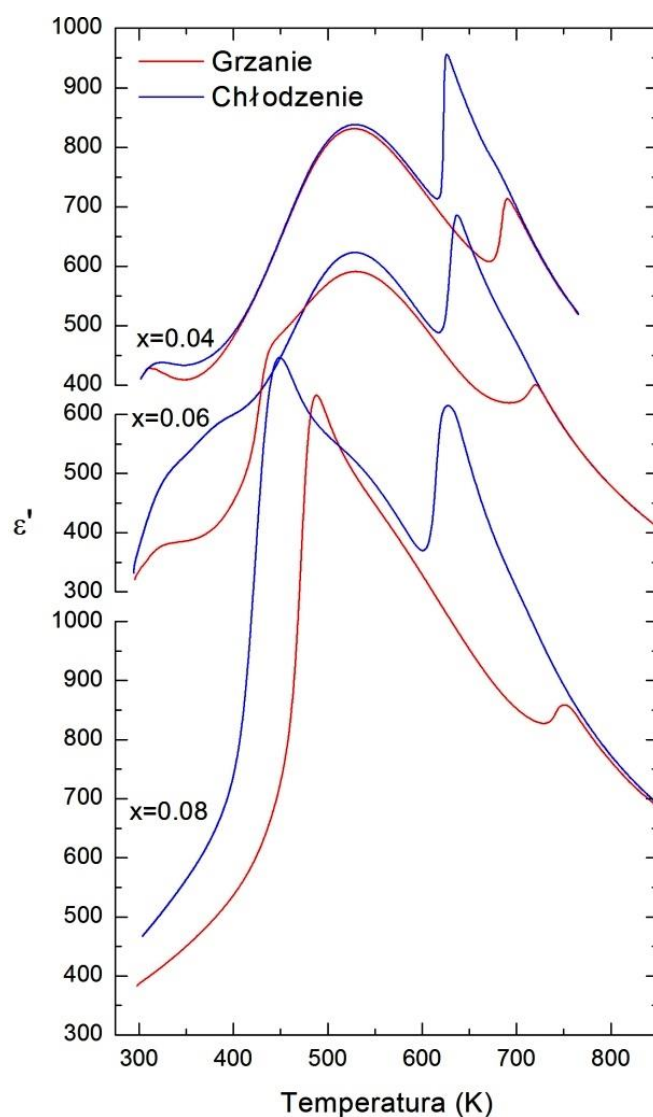
- maksimum $\epsilon'(T)$, związane z przemianą M_1 - M_2 , staje się większe, bardziej rozmyte i zależne od częstotliwości, oraz przesuwa się w stronę niższych temperatur. Towarzyszy mu maksimum zależności $\text{tg}\delta(T)$.
- anomalia $\epsilon'(T)$ i maksimum $\text{tg}\delta(T)$, związane z temperaturą zamrażania T_f przesuwa się w kierunku wyższych temperatur (3,8 K/% Li), stają się mniej wyraźne i wreszcie zanikają dla $x \approx 0,05$;
- Maksimum $\epsilon'(T)$ związane z przemianą M_2 - M_3 staje się mniej dyfuzyjne, wyższe i przesuwa się w kierunku niższych temperatur (-4,2 K/% Li);
- skok $\epsilon'(T)$ i związany z przemianą M_3 - O_1 staje się wyższy i przesuwa się w kierunku wyższych temperatur (3,4 K/% Li). Towarzyszy mu skok $\text{tg}\delta(T)$;
- anomalia $\epsilon'(T)$ związana z przemianą O_1 - O_2 znika i jest widoczna tylko dla $x=0$;
- anomalia $\epsilon'(T)$ związana z przemianą O_2 - T staje się mniej widoczna, ale temperatura przemiany może ciągle być wyznaczona ze zmiany nachylenia funkcji $1/\epsilon'(T)$.

Temperatura przemiany przesuwa się w kierunku wyższych temperatur (4,9 K/% Li).

W przypadku $x=0,06$ maksimum $\epsilon'(T)$ związane z przemianą M_1 - M_2 znika a w jego miejsce pojawiają się jedynie szerokie anomalie. Zależność temperaturowa przenikalności w wyższych temperaturach wygląda dość podobnie do tej obserwowanej dla mniejszych stężeń litu, ale w odróżnieniu od ceramik z mniejszym x , maksimum M_2 - M_3 staje się prawie tak wysokie, jak skok $\epsilon'(T)$ obserwowany dla przemiany M_3 - O_1 . Te dwie przemiany zachodzą

odpowiednio w 529 i w 629 K. Przemiana O_2 -T zachodzi w temperaturze 703 K. Dla wyższych koncentracji litu ($x > 0,06$), $\epsilon'(T)$ ma dwa ostre maksima występujące dla $x=0,08$ w 449 i 614 K. Pierwsze maksimum jest związane z przemianą z ferroelektrycznej fazy R o symetrii romboedrycznej i grupie przestrzennej $R3c$ do niepolarnej [83,124], prawdopodobnie antyferroelektrycznej, fazy jednoskośnej M. Drugie z maksimów $\epsilon'(T)$ jest również związane z przemianą strukturalną. Ponadto zależność $1/\epsilon'(T)$ zmienia nachylenie w okolicach 712 K, co również odpowiada przemianie strukturalnej, prawdopodobnie do fazy tetragonalnej [83]. Wszystkie obserwowane przemiany przesuwają się w kierunku wyższych temperatur wraz ze wzrostem koncentracji litu.

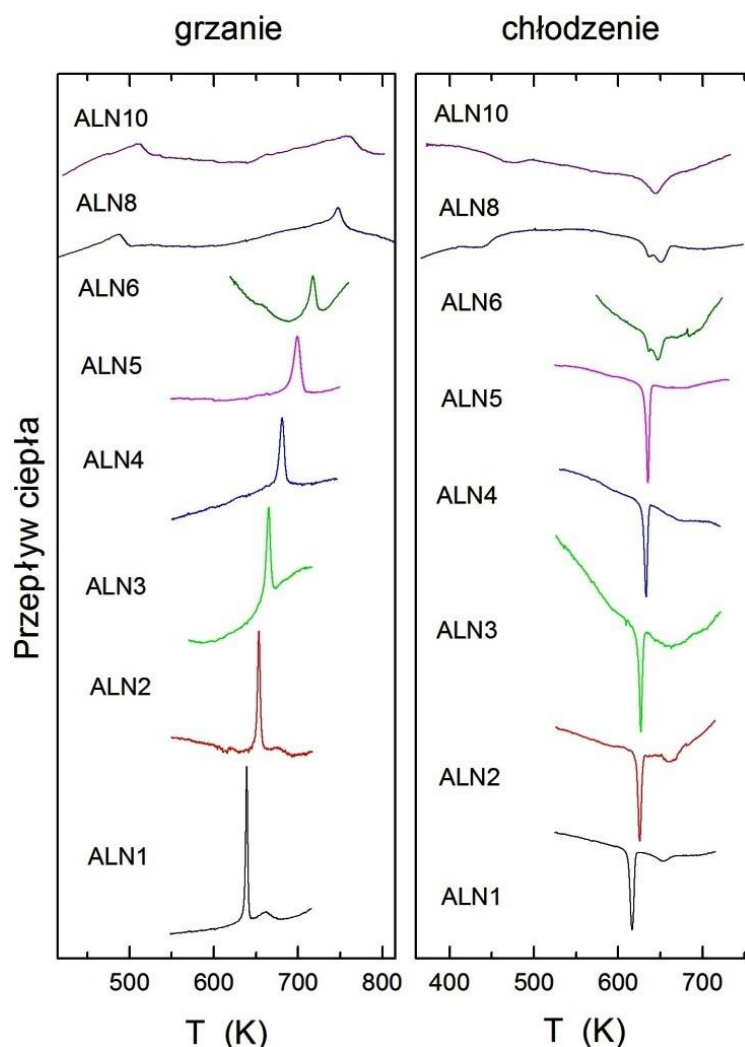
Na rysunku 53 przedstawiono przenikalność elektryczną zmierzoną w procesach grzania i chłodzenia dla trzech wybranych wartości x .



Rys. 53. Temperaturowe zależności $\epsilon'(T)$ dla trzech wybranych koncentracji litu.

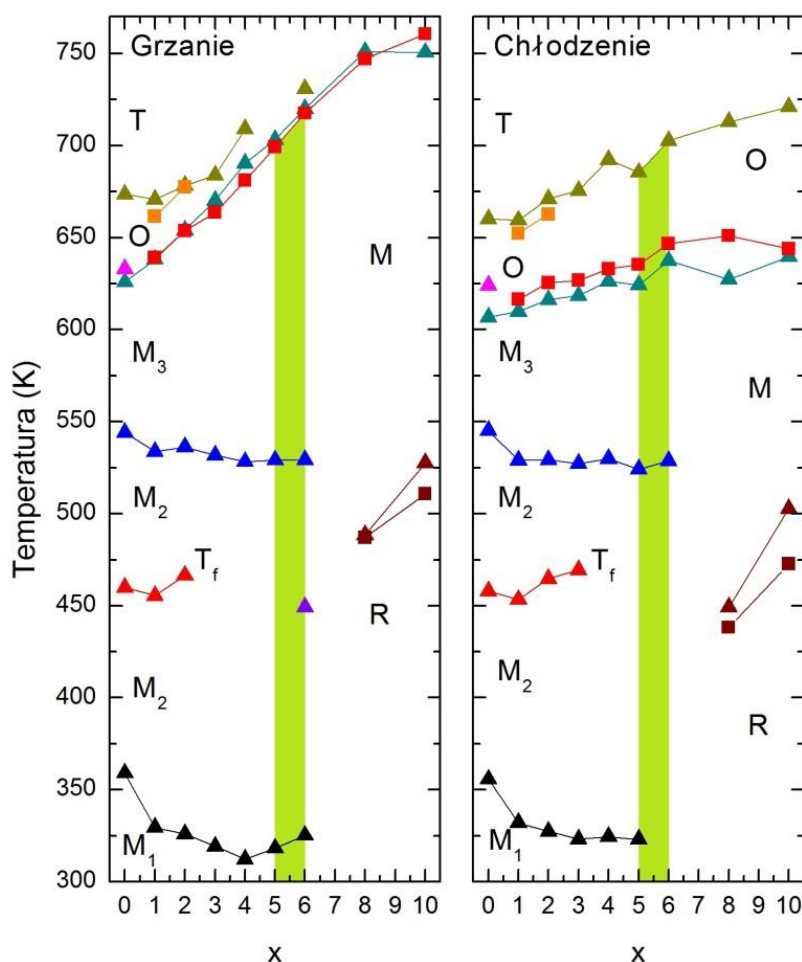
Na powyższym wykresie widać obserwowaną niewielką histerezę temperaturową przemian M_1 - M_2 i M_2 - M_3 dla niewielkich stężeń litu ($x < 0,05$) oraz wyraźną i rosnącą wraz z x histerezę przemiany M_3 - O_1 . Ponadto, dla $x = 0,06$ widzimy pojawiającą się przemianę ferroelektryk-antyferroelektryk R-M.

Badania dielektryczne zostały poszerzone o badania termiczne DSC. Pomiary wykonano z prędkością 10K/min. Wartości zmierzonego przepływu ciepła w procesach grzania i chłodzenia przedstawia rysunek 54. Wyniki dla procesu chłodzenia wskazują, że wraz ze wzrostem stężenia litu, główny pik DSC, związany z przemianą M_3 - O_1 przesuwa się w kierunku wyższych temperatur. Pik związany z przemianą O_2 -T staje się mniej widoczny i znika dla $x = 0,03$. Ponadto dla $x \geq 0,08$ obserwujemy pojawienie się pików związanego z przemianą ferroelektryk-antyferroelektryk R-M.



Rys. 54. Temperaturowe zależności przepływu ciepła ceramiek $Ag_{1-x}Li_xNbO_3$ zmierzone dla procesów grzania i chłodzenia.

Na podstawie wyników badań dielektrycznych i termicznych DSC można zaproponować diagram fazowy dla $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$. Został on przedstawiony na rysunku 55. Należy zauważyć, że diagram ten różni się od diagramu przedstawionego wcześniej (rys. 17) zaczerpniętego z pracy [83]. Mianowicie dla procesu chłodzenia pojawia się w nim dodatkowa przemiana fazowa, a co za tym idzie również i dodatkowa faza. Faza ta została oznaczona na wykresie literą O i ma ona prawdopodobnie symetrię rombową. Jej przeoczenie przez wcześniejszych badaczy, mimo wykonania przez nich eksperymentów dyfrakcyjnych i dielektrycznych, może wynikać z uwzględnienia przez nich jedynie badań w grzaniu i jednocześnie z silnego wzrostu termicznej histerezy przemiany $\text{M}_3\text{-O}_1$ wraz ze wzrostem stężenia litu [65]. Należy zaznaczyć, że wyniki pomiarów zależą od historii próbki, co utrudnia ich powtarzalność. Wyznaczone wartości temperatur przemian fazowych i odpowiednie ciepła utajone ΔH przedstawiono w tabeli 4.



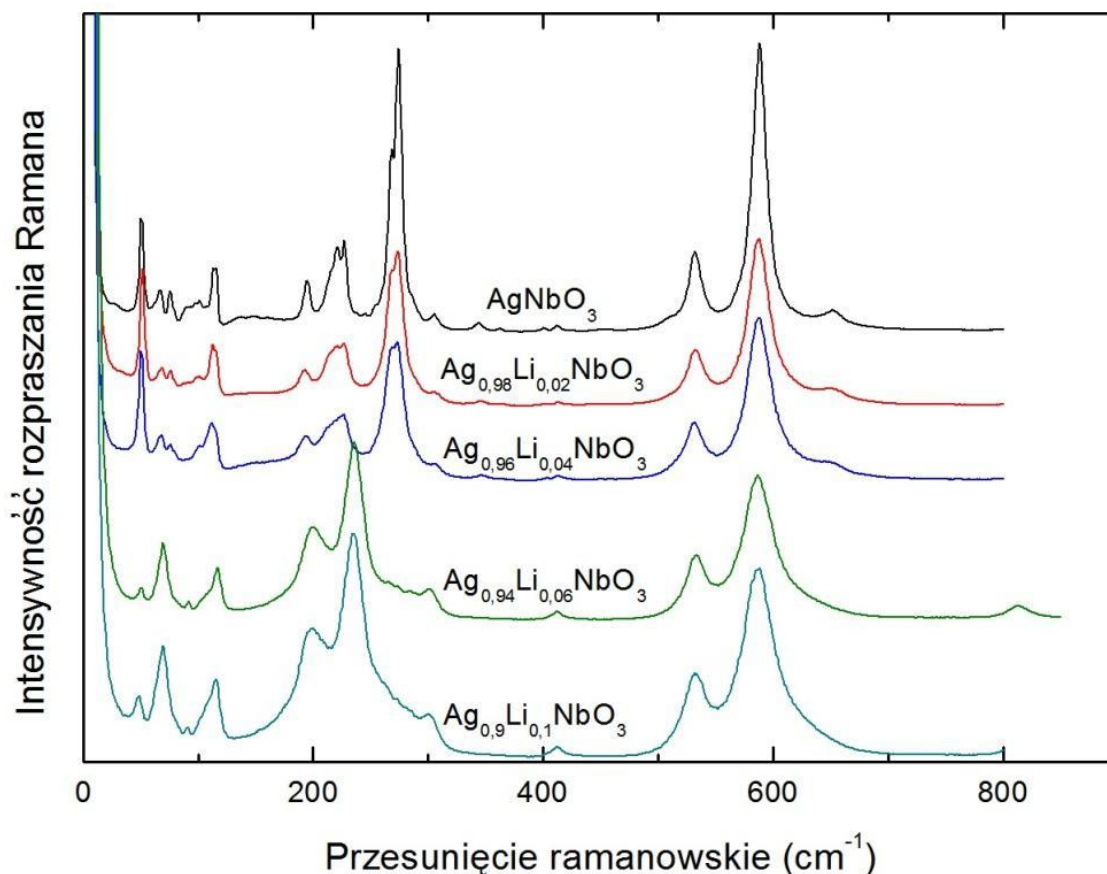
Rys. 55. Temperatury przemian fazowych dla ceramiek $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ w funkcji koncentracji litu uzyskane dla procesów grzania i chłodzenia. Trójkątami i kwadratami oznaczono wartości temperatur przemian uzyskane odpowiednio dla pomiarów dielektrycznych i termicznych.

Tabela 4. Temperatuty przemian fazowych i ich ciepła utajone wyznaczone dla procesu chłodzenia.

	T (K)	ΔH (J/g)	T (K)	ΔH (J/g)	T (K)	ΔH (J/g)
$\text{Ag}_{0,99}\text{Li}_{0,01}\text{NbO}_3$			616.41	270.00	652.26	69.24
$\text{Ag}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{NbO}_3$			625.43	263.72	662.69	113.11
$\text{Ag}_{0,97}\text{Li}_{0,03}\text{NbO}_3$			626.76	283.09		
$\text{Ag}_{0,96}\text{Li}_{0,04}\text{NbO}_3$			632.95	277.86		
$\text{Ag}_{0,95}\text{Li}_{0,05}\text{NbO}_3$			635.28	289.81		
$\text{Ag}_{0,94}\text{Li}_{0,06}\text{NbO}_3$			646.72	268.39		
$\text{Ag}_{0,92}\text{Li}_{0,08}\text{NbO}_3$	438.12	263.38	650.98	269.28		
$\text{Ag}_{0,9}\text{Li}_{0,1}\text{NbO}_3$	472.71	370.76	643.98	369.87		

3.3.3. Badania ramanowskie ceramiek $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$

Widma Ramana ceramiek $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ w temperaturze 10 K są przedstawione na rysunku 56. Widać, że dla $x \leq 0,04$ widma mają podobny charakter do tych obserwowanych dla niobianu srebra AgNbO_3 [1,80], natomiast dla większych stężeń litu widma różnią się znacząco od widm AgNbO_3 , co potwierdza zmianę symetrii dla wartości $x \geq 0,06$. Warto zauważyć, że nawet w 10 K szerokości linii są znacznie większe od szerokości linii obserwowanych dla strukturalnie uporządkowanych antyferroelektryków, takich jak izostrukturalny NaNbO_3 [125], czy $\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$ [126], co wskazuje na strukturalny nieporządek w badanych ceramiekach. Ponadto szerokość linii nieznacznie rośnie ze wzrostem x , co sugeruje dalszy wzrost nieporządku.



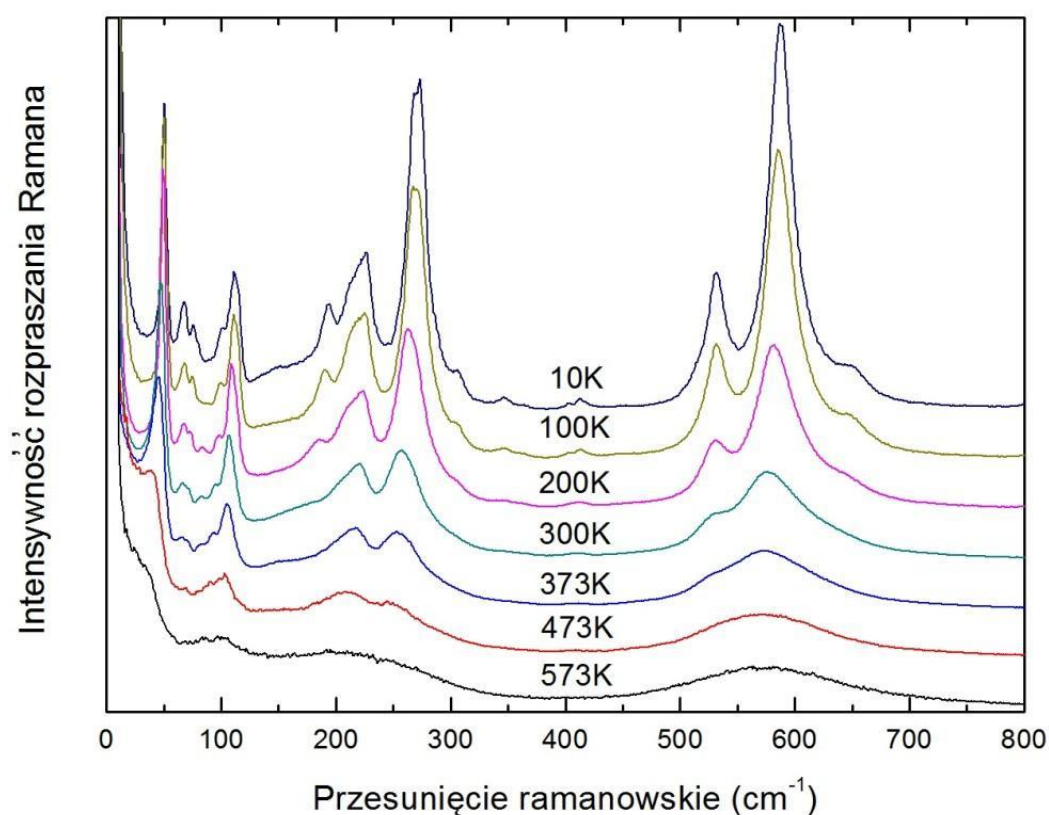
Rys. 56. Widma Ramana ceramiek $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ zmierzone w temperaturze 10 K.

W celu zbadania dynamiki sieci krystalicznej, przeprowadzono temperaturowe eksperymenty ramanowskie a ich wyniki poddano analizie. Najwyraźniej właściwości relaksorowe

obserwuje się dla $\text{Ag}_{0,96}\text{Li}_{0,04}\text{NbO}_3$, dlatego ten materiał był analizowany w pierwszej kolejności. Rezultaty zostały szczegółowo omówione w następnym podrozdziale.

3.3.3.1. Badania ramanowskie ceramiki $\text{Ag}_{0,96}\text{Li}_{0,04}\text{NbO}_3$

Eksperymenty ramanowskie pokazały, że w temperaturach powyżej 400 K znacząco rośnie absorpcja światła we wszystkich badanych ceramikach. W temperaturach powyżej 600 K próbki stają się prawie całkowicie nieprzezroczyste. Uwidacznia się to jako spadek intensywności rozproszonego promieniowania. Z tego powodu widma zostały znormalizowane. Procedura normalizacji uwzględniała całkowitą intensywność widm z zakresu od 75 do 150 cm^{-1} . Przedział ten wybrano ponieważ nie zawiera piku centralnego, i ponadto dla wszystkich temperatur widma zostały zmierzone co najmniej w tym zakresie częstotliwości. Widma Ramana ceramiki $\text{Ag}_{0,96}\text{Li}_{0,04}\text{NbO}_3$, zmierzone we wszystkich fazach M ($10\div 573\text{ K}$), przedstawia rysunek 57. Wskazuje on na „typową” ewolucję temperaturową polegającą na zmniejszaniu się częstości i wzroście szerokości linii ze wzrostem temperatury. Jest to szczególnie wyraźne dla linii $50\text{ i }192\text{ cm}^{-1}$.



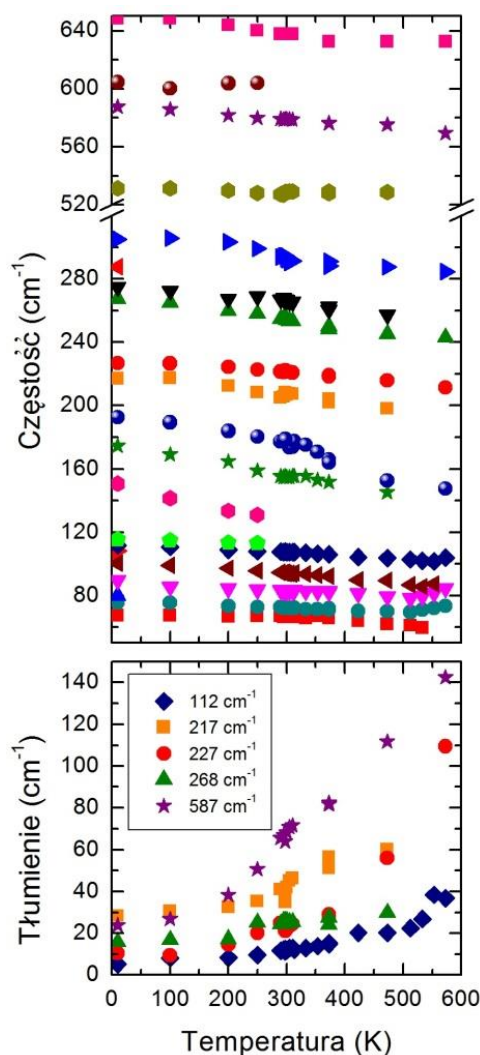
Rys. 57. Ewolucja temperaturowa normalizowanych widm Ramana dla ceramiki $\text{Ag}_{0,96}\text{Li}_{0,04}\text{NbO}_3$.

Analiza ilościowa wymaga dopasowania widm do modelu. Zgodnie z teorią fluktuacyjno-dyssypacyjną intensywność dla stokesowskiej części widma Ramana jest dana wzorem

$$I_N(\omega, T) = [n(\omega, T) + 1] \chi''(\omega, T) \quad (3.2)$$

gdzie $n(\omega, T)$ jest czynnikiem Bosego-Einsteina a χ'' to urojona część podatności elektrycznej.

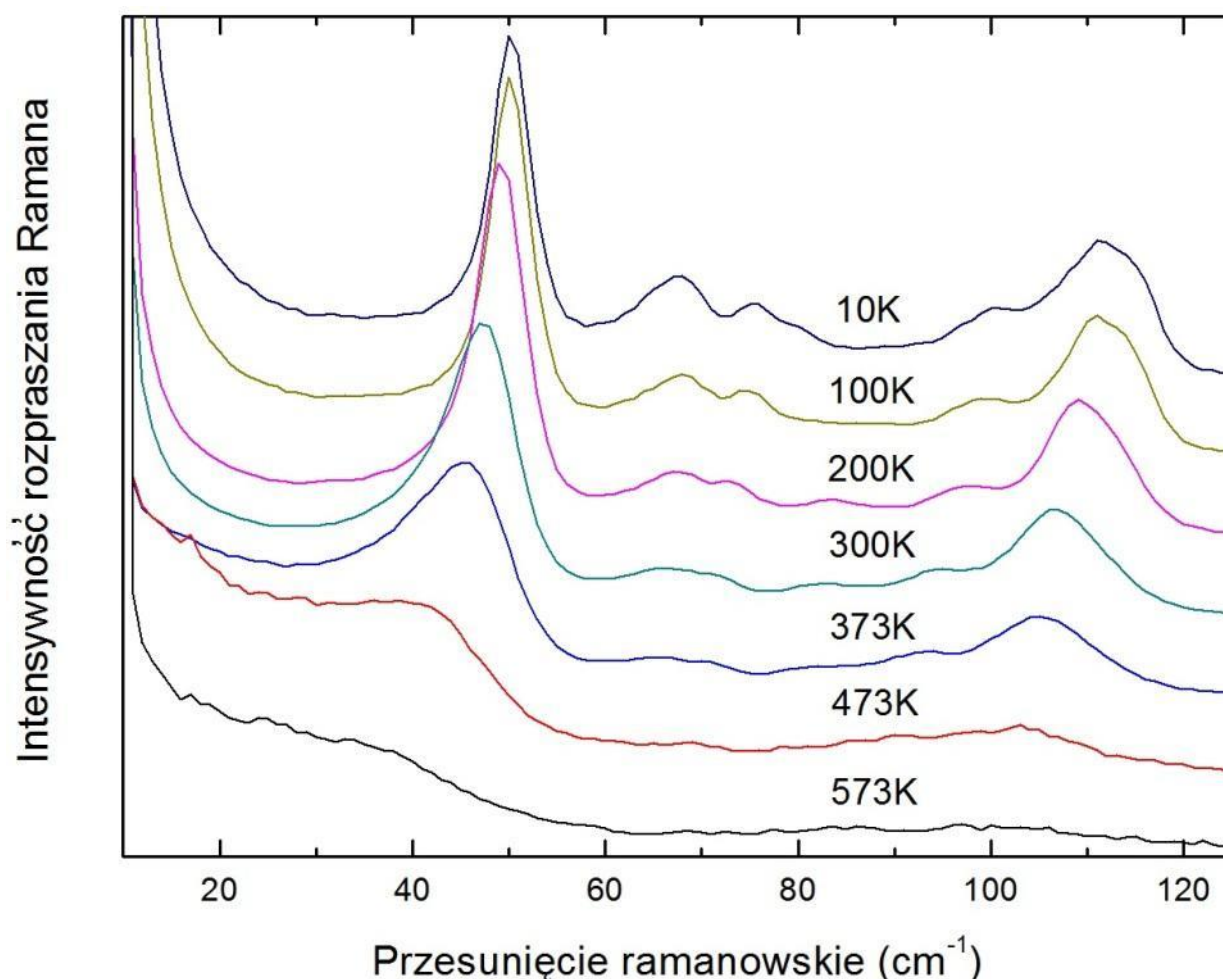
Analizę widm przeprowadzono w dwóch przedziałach częstości; w przedziale niskich częstości (poniżej 125 cm^{-1}) oraz przedziale średnich i wysokich częstości (powyżej 60 cm^{-1}). Ten drugi zakres częstości jest związany z modami fononowymi i dlatego został dopasowany przy użyciu modelu niezależnych tłumionych oscylatorów harmonicznym (wzór 3.1, str. 52). Temperaturowe zależności tak uzyskanych częstości i szerokości wybranych modów przedstawia rys. 58.



Rys. 58. Temperaturowe zależności obliczonych częstości i tłumień wybranych linii dla ceramiki $\text{Ag}_{0.96}\text{Li}_{0.04}\text{NbO}_3$.

Wyniki potwierdzają wstępną analizę widm i wskazują, że częstotliwości modów maleją a tłumienie rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Częstota wspomnianego wcześniej modu, widocznego w temperaturze 10K w 193 cm^{-1} , maleje do 147 cm^{-1} w 573 K.

Widma Ramana dla częstotliwości $0 - 125\text{ cm}^{-1}$ są pokazane na rysunku 59. Wykazują one ewolucję temperaturową podobną do tej obserwowanej dla czystego niobianu srebra [1,80]. Widać, że ze wzrostem temperatury częstota modu widocznego w 50 cm^{-1} maleje, a jego tłumienie rośnie. Jednocześnie intensywność pików centralnego (CP) rośnie osiągając maksimum w okolicy przemiany M_2-M_3 , a następnie nieznacznie maleje. Ponadto, ponieważ poniżej przemiany M_2-M_3 intensywność CP rośnie a kwasi-miękkiego modu (SM) w 50 cm^{-1} maleje, może mieć miejsce transfer intensywności między tymi komponentami.



Rys. 59. Niskoczęstotliwościowa część widma Ramana ceramiki $\text{Ag}_{0.96}\text{Li}_{0.04}\text{NbO}_3$ w wybranych temperaturach.

Niskoczęstotliwościowa część widma ($0 - 60 \text{ cm}^{-1}$) składająca się z pików centralnego i pasma wibracyjnego została dopasowana za pomocą następujących modeli:

Model I zawierający mod relaksacyjny sprzężony z modelem fononowym. Mody przejawiają się w widmie odpowiednio jako CP i SM.

Model II zawierający niesprężony mod relaksacyjny i jeden mod fononowy.

Model III zawierający niesprężony mod relaksacyjny i dwa mody fononowe. W tym modelu liczba falowa dodatkowego wzbudzenia wynosząca około 38 cm^{-1} może się zmieniać z temperaturą.

Model IV zawierający niesprężony mod relaksacyjny i dwa mody fononowe, w którym częstość dodatkowego modu została przyjęta jako niezależna od temperatury i równa 38 cm^{-1} .

W pierwszym modelu do dopasowania widma posłużono się następującą funkcją [93,94]

$$I_N(\omega, T) = \frac{S_B \omega (n(\omega, T) + 1) \left[\Gamma_0 + \frac{\gamma \delta^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right]}{\left[\left(\omega_\infty^2 - \omega^2 - \frac{\delta^2 \gamma^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right)^2 + \omega^2 \left(\Gamma_0 + \frac{\delta^2 \gamma}{\omega^2 + \gamma^2} \right)^2 \right]} \quad (3.3)$$

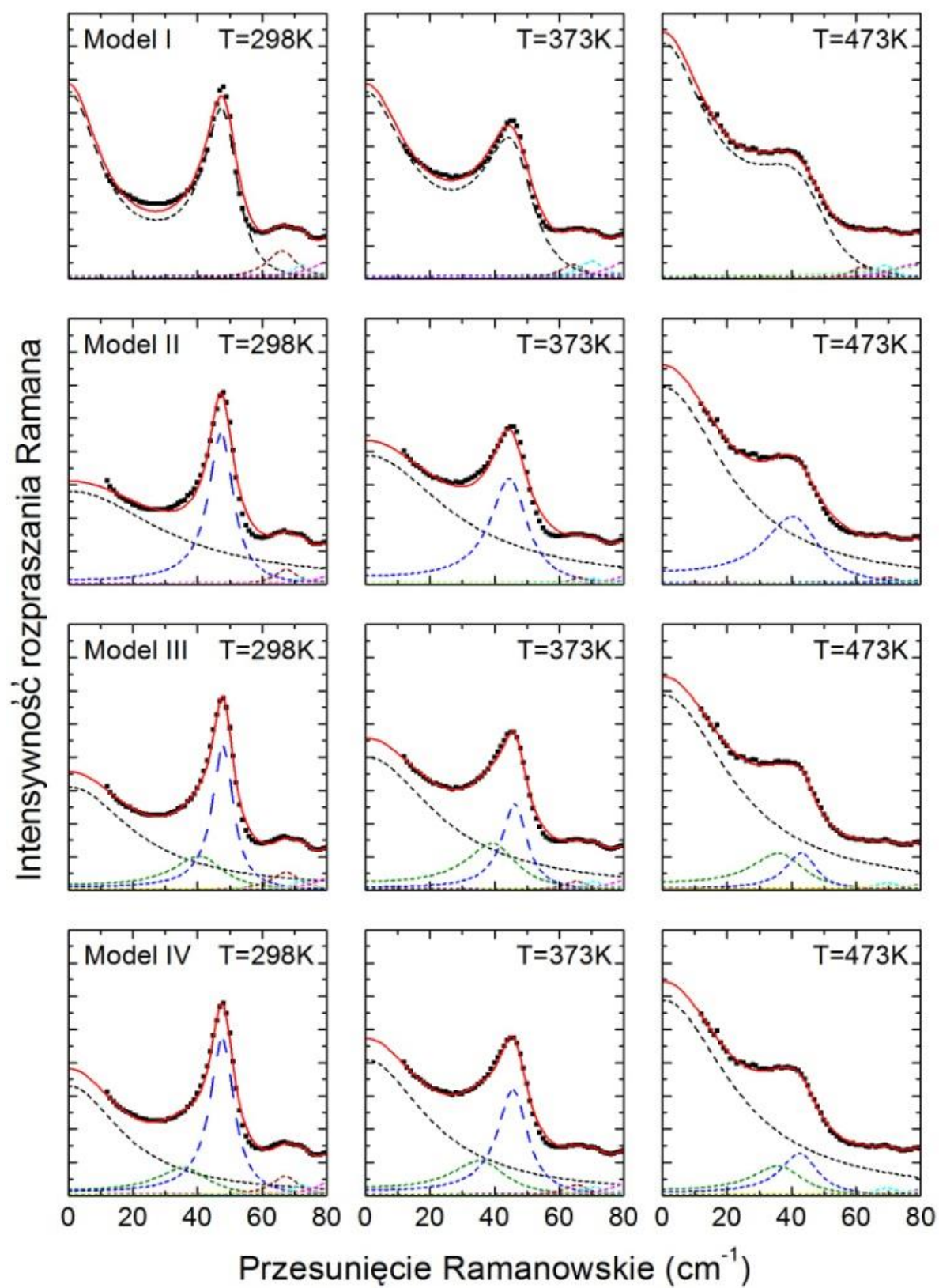
gdzie S_B jest czynnikiem normalizacyjnym, Γ_0 jest tłumieniem modu fononowego, γ częstością relaksacji (odwrotność czasu relaksacji, $\tau = 1/\gamma$), δ^2 jest siłą sprzężenia między modelem relaksacyjnym i fononowym, natomiast ω_∞ jest normalizowaną częstością modu fononowego w granicy wysokoczęstotliwościowej.

W pozostałych modelach założono, że rozpraszanie kwasi-elastyczne pochodzi od ruchów relaksacyjnych, które są niesprężone z modami fononowymi. Do analizy widm wykorzystano klasyczny model relaksacji Debye'a i tłumionych oscylatorów harmoniczych:

$$I_N(\omega, T) = (n(\omega, T) + 1) \left[\frac{S_R \gamma_R \omega}{\omega^2 + \gamma_R^2} + \sum_i \frac{S_i \omega_i^2 \Gamma_i \omega}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_i^2} \right] \quad (3.4)$$

gdzie S_R jest siłą relaksatora a γ_R jest częstością relaksacji [3,127].

W celu zwiększenia dokładności analizy wykonano dla większego zakresu częstości ($0 - 80 \text{ cm}^{-1}$), i dlatego do powyższych funkcji (równania 3.3 i 3.4) dodano odpowiednią ilość oscylatorów harmoniczych (wzór 3.1, str. 52). Rezultaty dopasowania widm dla trzech wybranych temperaturach, dla powyższych modeli są przedstawione na rysunku 60.



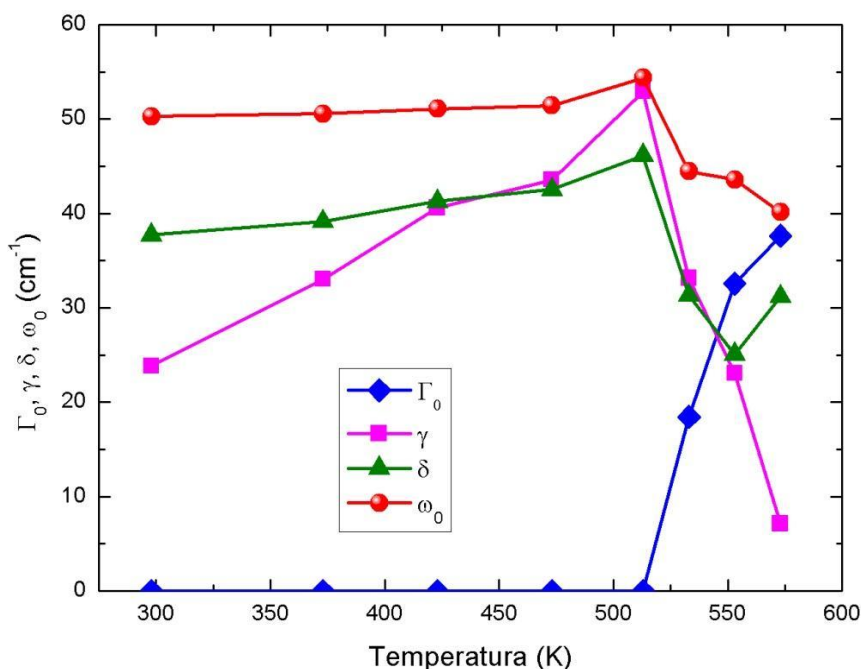
Rys. 60. Przykłady dopasowań dla wymienionych modeli i trzech wybranych temperatur.

Tabela 5. Sumy kwadratów reszt SSR i wartości współczynnika determinacji r^2 dla wszystkich użytych modeli w wybranych temperaturach.

		298 K	373 K	473 K
Model I	SSR	22747.1	8747.3	2483.9
	r^2	0.98490	0.99462	0.99881
Model II	SSR	14645.4	11218.9	3145.7
	r^2	0.99038	0.99327	0.99849
Model III	SSR	3077.7	1727.7	1791.0
	r^2	0.99796	0.99894	0.99914
Model IV	SSR	4056.6	2164.6	1783.1
	r^2	0.99731	0.99867	0.99915

Sumy kwadratów reszt SSR i wartości współczynników determinacji r^2 przykładowych dopasowań umieszczono w tabeli 5. Widać, że dla wszystkich modeli i temperatur osiągnięto dobre dopasowanie do danych eksperymentalnych. Jednakże dla modelu I i II, r^2 osiąga niższą wartość, a ponadto można zauważyć, że te modele gorzej dopasowują fragment widma w okolicy $30\text{-}40\text{ cm}^{-1}$ (rys. 60).

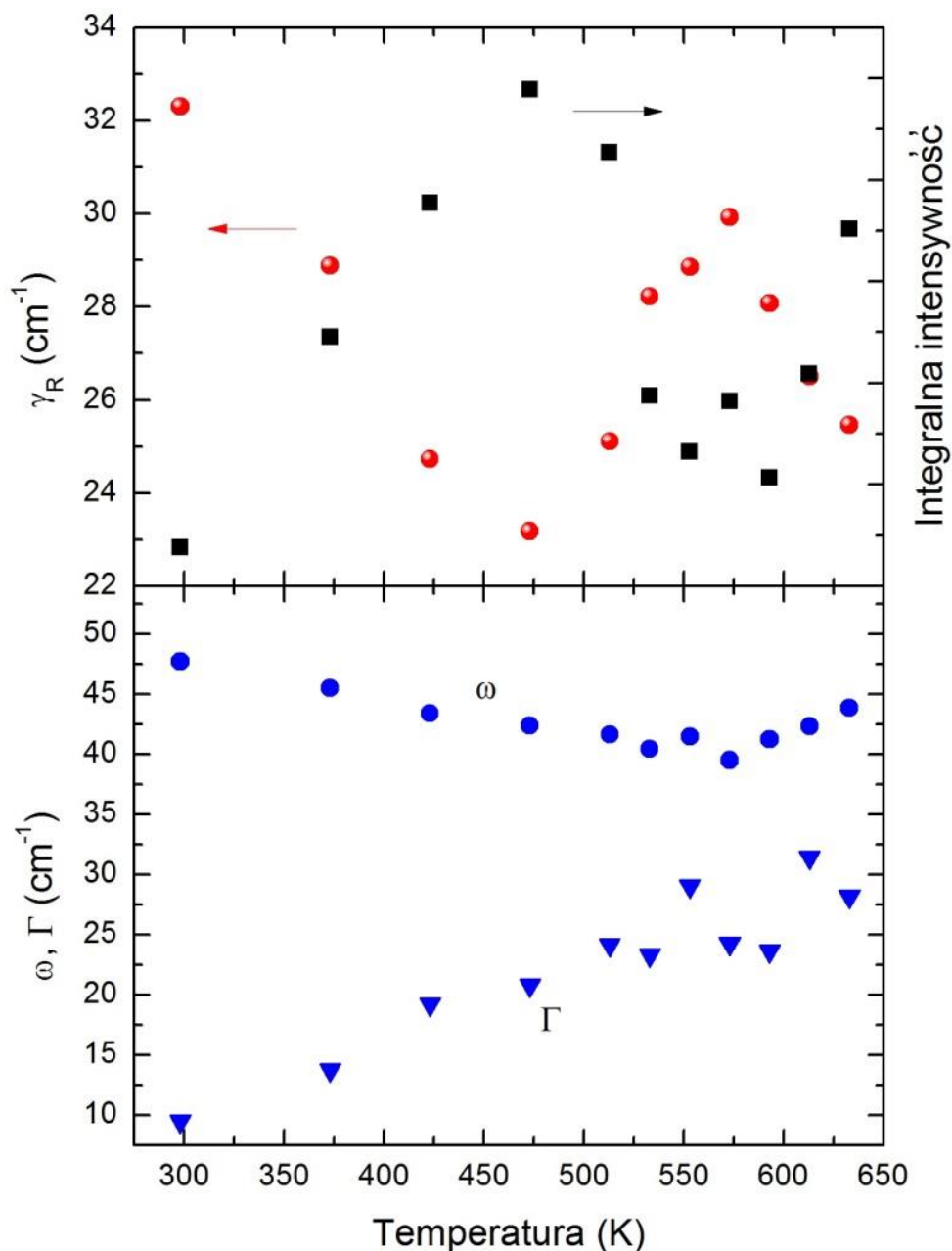
Temperaturowe zależności parametrów uzyskanych dla modelu I są przedstawione na rysunku 61.



Rys. 61. Ewolucja temperaturowa parametrów modelu I. Γ_0 oznacza tłumienie modu fononowego, γ jest częstotliwością relaksacji, δ oznacza sprzężenie między modelem relaksacyjnym i fononowym, ω_∞ to częstotliwość modu fononowego w granicy wysokoczęstotliwościowej.

Widać, że dla temperatur poniżej 500 K wskazuje on na bardzo małą wartość tłumienia modu fononowego ($\Gamma_0 \approx 0$), natomiast powyżej tej temperatury częstość relaksacji maleje wraz ze wzrostem temperatury. Ponadto wartości parametrów wykazują skokowy charakter, podczas gdy widmo zmienia się w sposób ciągły (rys. 59) i dlatego nie uzasadniający takiego zachowania parametrów.

Parametry CP i SM uzyskane dla modelu II są przedstawione na rysunku 62.

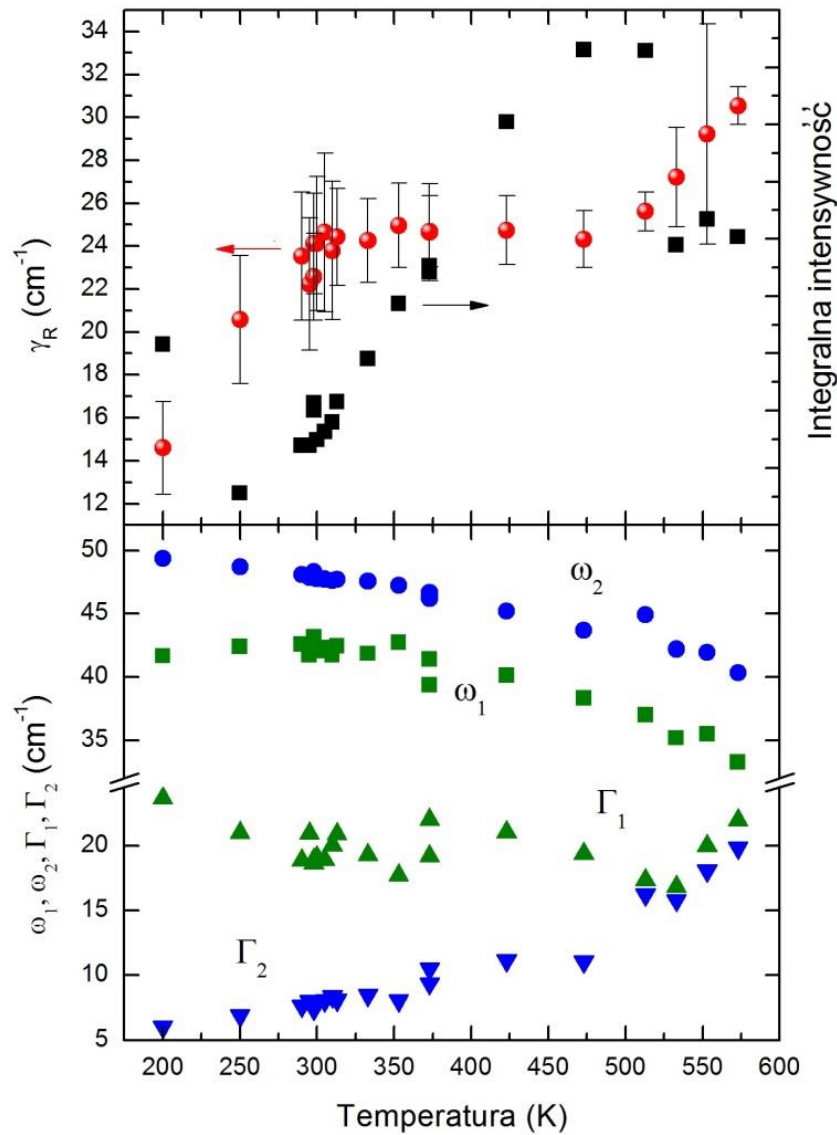


Rys. 62. Częstość relaksacji i integralna intensywność pików centralnego oraz liczba falowa i tłumienie modu fononowego obliczone dla modelu II.

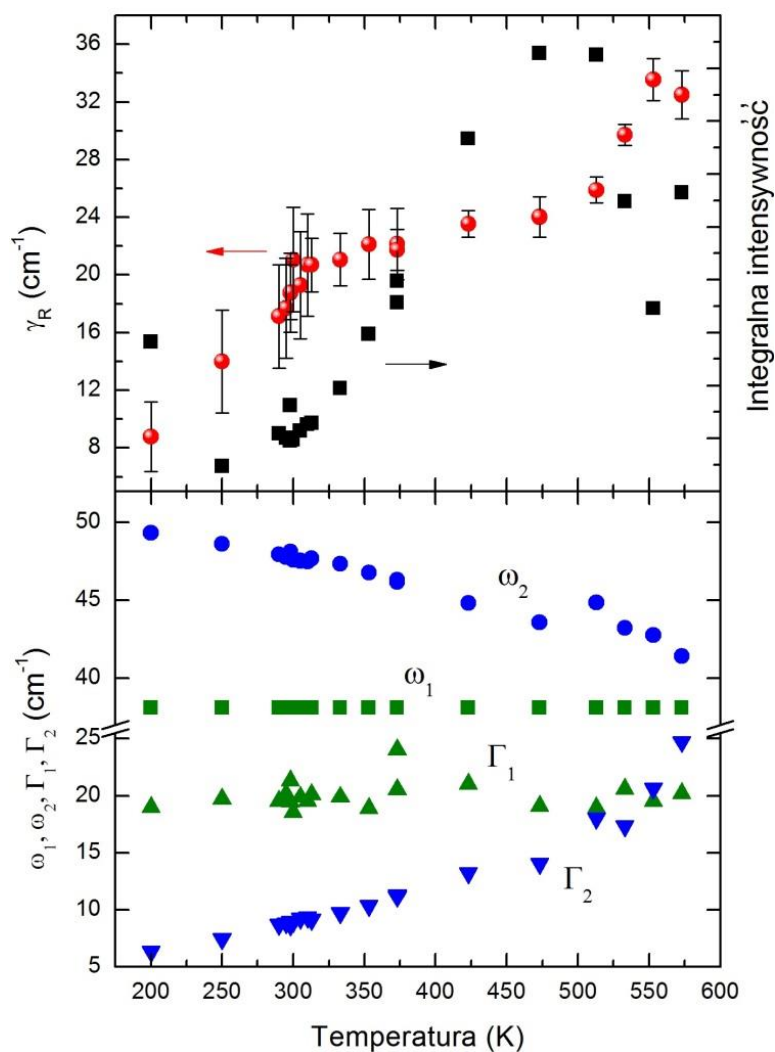
Ponownie widzimy, że wyznaczone parametry wykazują niefizyczny charakter, ponieważ w szerokim zakresie temperatur częstość relaksacji maleje wraz ze wzrostem temperatury. Biorąc pod uwagę powyższe powody, a także gorsze parametry dopasowania przyjęto, że modele I i II nie odzwierciedlają badanego układu i w dalszej analizie zostały one pominięte.

W kolejnych dwóch modelach (III i IV) pomiędzy pik centralny, a miękki mod został dodany mod fononowy. Częstość tej dodatkowej linii wynosi w niskich temperaturach około 38 cm^{-1} . Dodanie tego modu, nie tylko poprawia jakość dopasowania, ale jego obecność w widmie jest wysoce prawdopodobna, gdyż na jego obecność w niskich temperaturach wskazują widma z rys. 56, a także wcześniejsze badania ramanowskie wykonane dla monokryształu AgNbO_3 [80]. Jak już zostało wspomniane wcześniej, wprowadzenie litu do już nieuporządkowanej sieci AgNbO_3 powoduje pogłębienie strukturalnego nieporządku i co za tym idzie poszerzenie linii ramanowskich oraz utrudnione wykrycie niektórych modów, w tym również i modu w 38 cm^{-1} . Pochodzenie tego modu nie zostało jeszcze wyjaśnione. Jednym z zaproponowanych w literaturze wyjaśnień jego pochodzenia są domieszki lub defekty sieci krystalicznej [3]. Dlatego do dopasowania widma użyto dwóch modeli: z częstością tego dodatkowego wzbudzenia zależną (model III) i niezależną (model IV) od temperatury. Obliczone wartości częstości relaksacji i integralnej intensywności pików centralnego oraz częstości i tłumienia dwóch modów fononowych, dla modeli III i IV są przedstawione odpowiednio na rysunkach 63 i 64. Można zauważyć, że dla obu modeli otrzymano bardzo podobne rezultaty. Częstość relaksacji γ_R rośnie wraz ze wzrostem temperatury, przy czym nachylenie zależności $\gamma_R(T)$ zmienia się w pobliżu 330 i 470 K. Integralna intensywność pików centralnego rośnie wraz z temperaturą i osiąga maksimum w 500 K, po czym zaczyna maleć. Częstości modów fononowych maleją wraz ze wzrostem temperatury. Tłumienie miękającego modu obserwowanego około 50 cm^{-1} , silnie rośnie, natomiast tłumienie dodatkowego modu zmienia się nieznacznie z temperaturą. Należy zauważyć, że fizyczne pochodzenie pików centralnego, zwłaszcza w wysokich temperaturach, może być inne niż to przyjęte w niniejszej pracy. Jednakże biorąc pod uwagę, że wcześniejsze badania ramanowskie kryształów $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ wykazują podobną temperaturową ewolucję pików centralnego oraz fakt, że te same modele pozwoliły związać jego pojawianie się w widmie Ramana z dynamiką jonów niobu [1,3,80,81], co zostało potwierdzone badaniami strukturalnymi [4,51], można uznać rezultaty niniejszych obliczeń za wiarygodne. Dlatego można związać zmiany nachylenia zależności $\gamma_R(T)$ w 470 i 330 K z częściowym

zamarzaniem dynamiki jonów Nb w T_f i dalszym zamarzaniem podczas przemiany antyferroelektryk-ferroelektryk (M_2 - M_1). Odzwierciedlają więc one zmiany związane z pojawianiem się i ewolucją dominującego w tych materiałach uporządkowania antyferromagnetycznego. Ponadto można przyjąć, że wkład modu relaksacyjnego do podatności elektrycznej jest odpowiedzialny za wystąpienie szerokiego maksimum $\varepsilon(T)$ w przemianie M_2 - M_3 .



Rys. 63. Częstość relaksacji γ_R i integralna intensywność piku centralnego oraz częstości i tłumienia dwóch niskoczęstotliwościowych modów fononowych obliczone na podstawie modelu III.

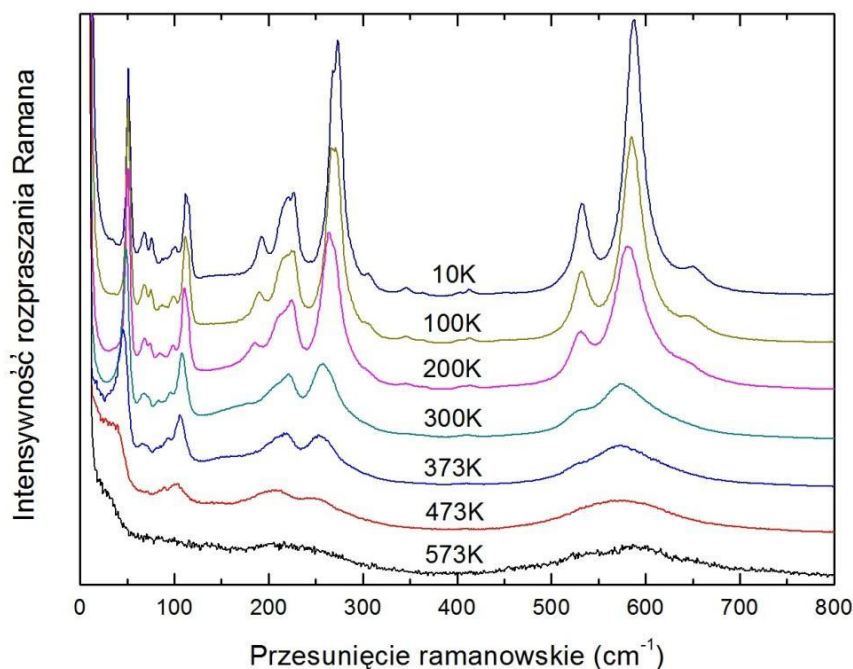


Rys. 64. Częstość relaksacji γ_R i integralna intensywność piku centralnego oraz częstości i tłumienia dwóch niskoczęstotliwościowych modów fononowych obliczone na podstawie modelu IV.

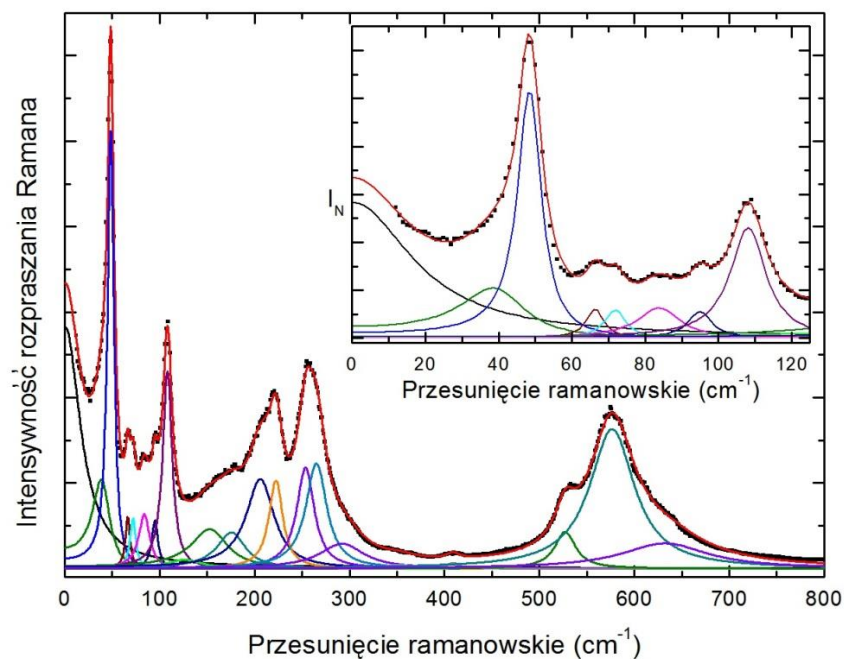
3.3.3.2. Badania ramanowskie $\text{Ag}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{NbO}_3$

Kolejną analizowaną próbką była ceramika $\text{Ag}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{NbO}_3$. Ewolucję temperaturową widm Ramana przedstawia rysunek 65. Z powodu wzrostu absorpcji próbek w wysokich temperaturach, intensywność widm była normalizowana w ten sam sposób jak w przypadku ALN4. Z przedstawionej na rysunku ewolucji widać, że wraz ze wzrostem temperatury maleją częstości modów a ich tłumienia rosną. Ponieważ charakter temperaturowych zmian

niskoczęstotliwościowej części widm jest podobny do obserwowanego dla ALN4, widma ALN2 zostały dopasowane przy użyciu modeli III i IV. Przykład dopasowania widma dla modelu III przedstawiono na rysunku 66.

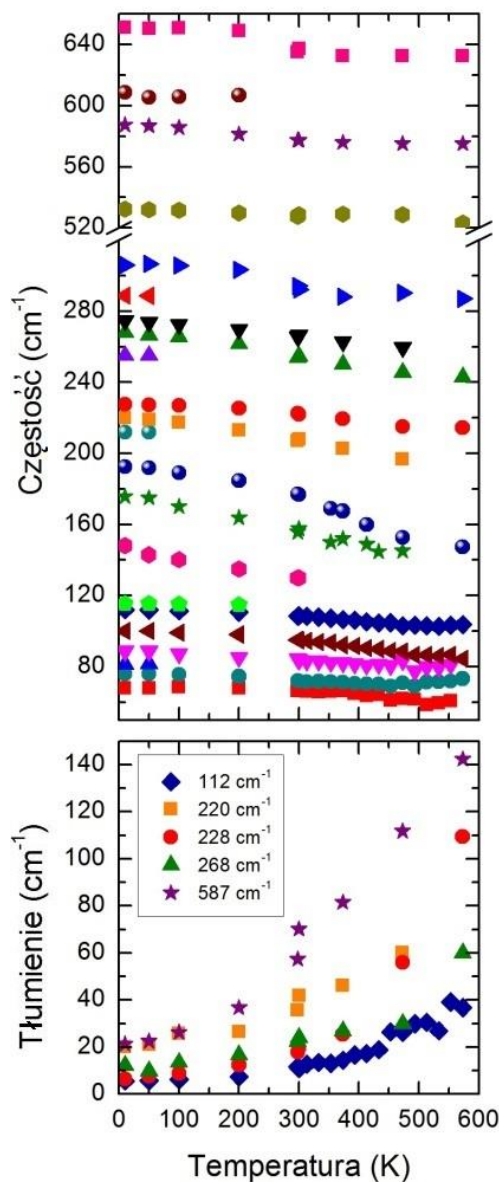


Rys. 65. Ewolucja temperaturowa normalizowanych widm Ramana dla ceramiki $\text{Ag}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{NbO}_3$.



Rys. 66. Widmo $\text{Ag}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{NbO}_3$ dla temperatury pokojowej dopasowane modelem III. Wstawka w wykresie przedstawia dopasowanie dla niskoczęstotliwościowej części widma.

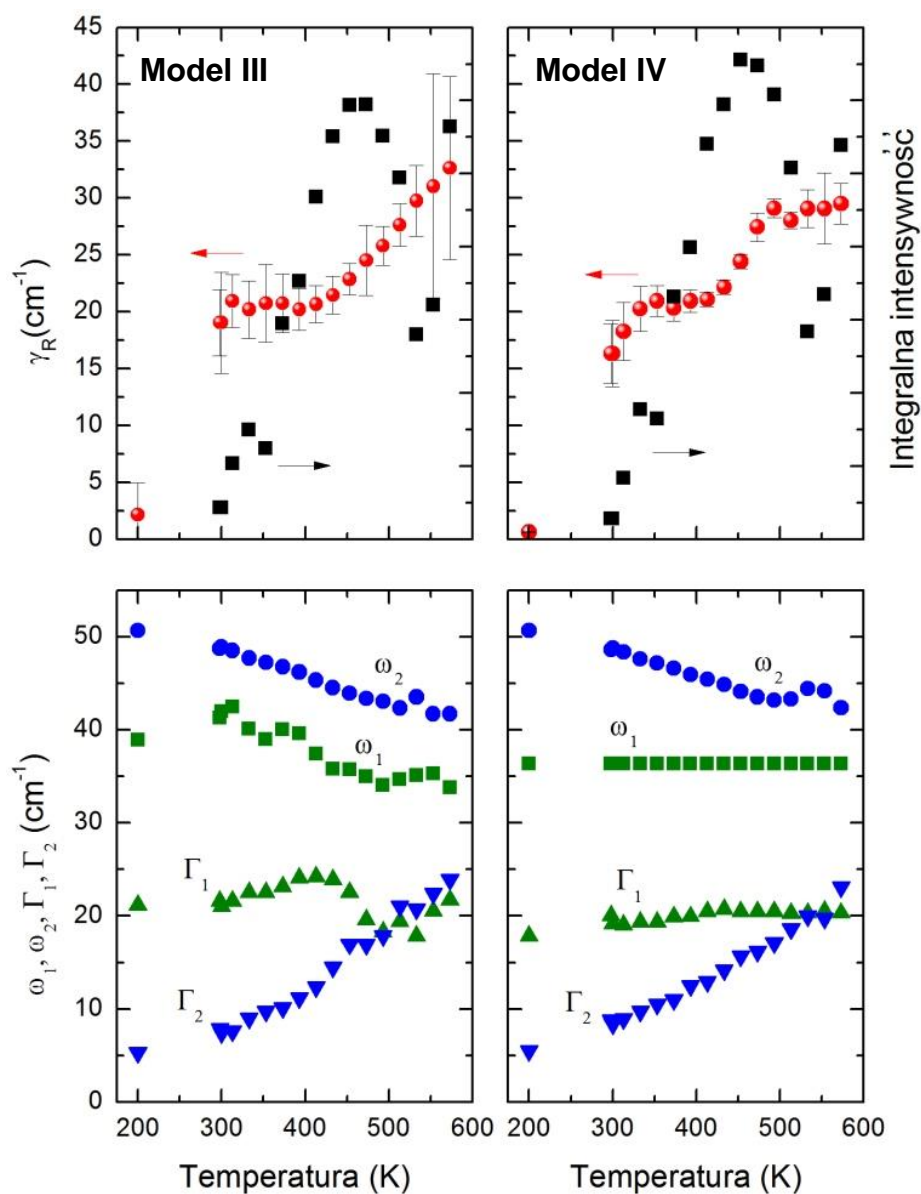
Temperaturowe zależności obliczonych częstości i współczynników tłumienia wybranych drgań przedstawiono na rys. 67. Potwierdzają one wcześniejszą wizualną analizę widm. Zwraca uwagę silny spadek częstości fononów o początkowych wartościach 178 i 190 cm^{-1} .



Rys. 67. Temperaturowe zależności częstości i tłumień wybranych linii widm Ramana ceramiki $\text{Ag}_{0.98}\text{Li}_{0.02}\text{NbO}_3$.

Temperaturowe zależności obliczonych parametrów piku centralnego i dwóch modów fononowych dla modeli III i IV przedstawiono na rysunku 68. Podobnie jak dla ALN4, widzimy, że w okolicy przemiany M_1 - M_2 dochodzi do zmiany temperaturowej ewolucji częstości relaksacji $\gamma_R(T)$. Wyniki uzyskane dla modeli III i IV różnią się w wysokich temperaturach, powyżej przemiany M_2 - M_3 . Zależność $\gamma_R(T)$ wyznaczoną przy użyciu modelu

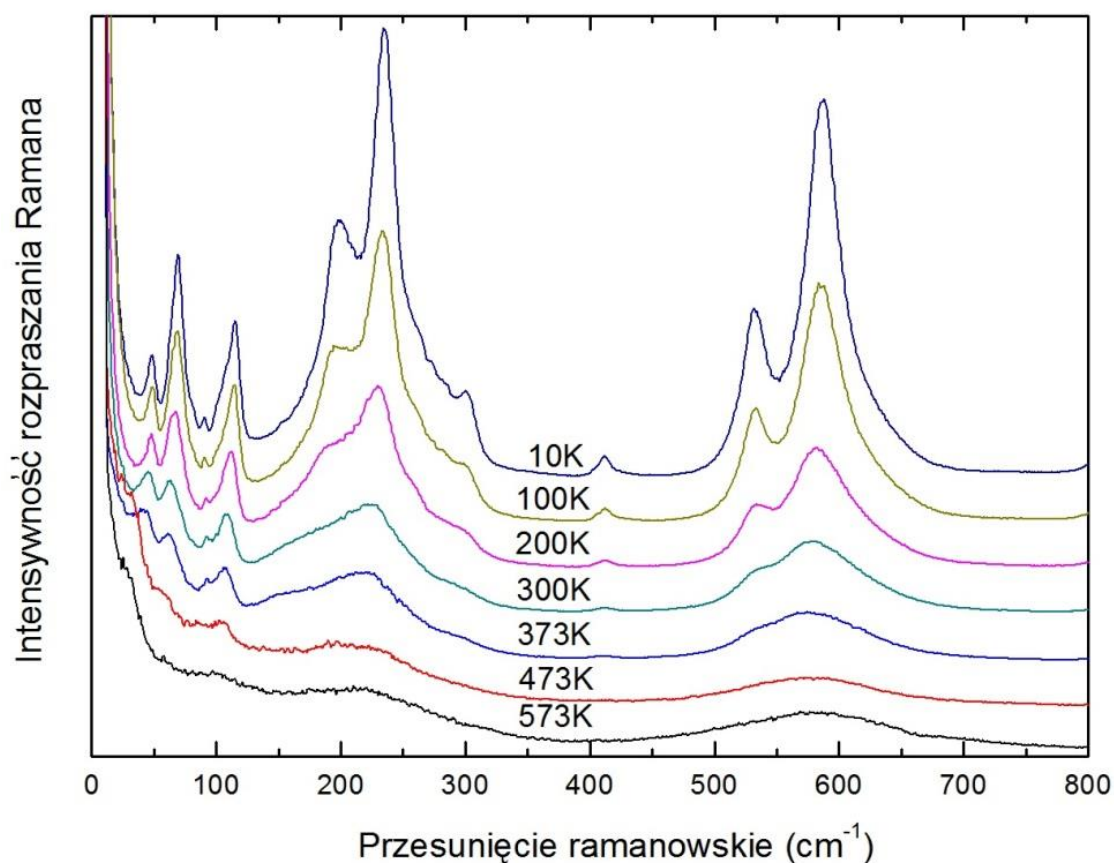
III cechuje monotoniczny wzrost, natomiast dla modelu IV obserwujemy stałą wartość γ_R . Dla obu modeli integralna intensywność pików centralnego wykazuje maksimum w okolicy przemiany M_2-M_3 . Częstota modu fononowego ω_2 obserwowanego w około 50 cm^{-1} maleje dla obu modeli, natomiast jego tłumienie Γ_2 rośnie. W przypadku dodatkowego modu w pierwszym przypadku ω_1 maleje, a w drugim (model IV) została przyjęta za stałą. Tłumienie tego dodatkowego modu zmienia się nieznacznie z temperaturą.



Rys. 68. Obliczone parametry pików centralnego i dwóch pierwszych modów fononowych dla modelu III i modelu IV.

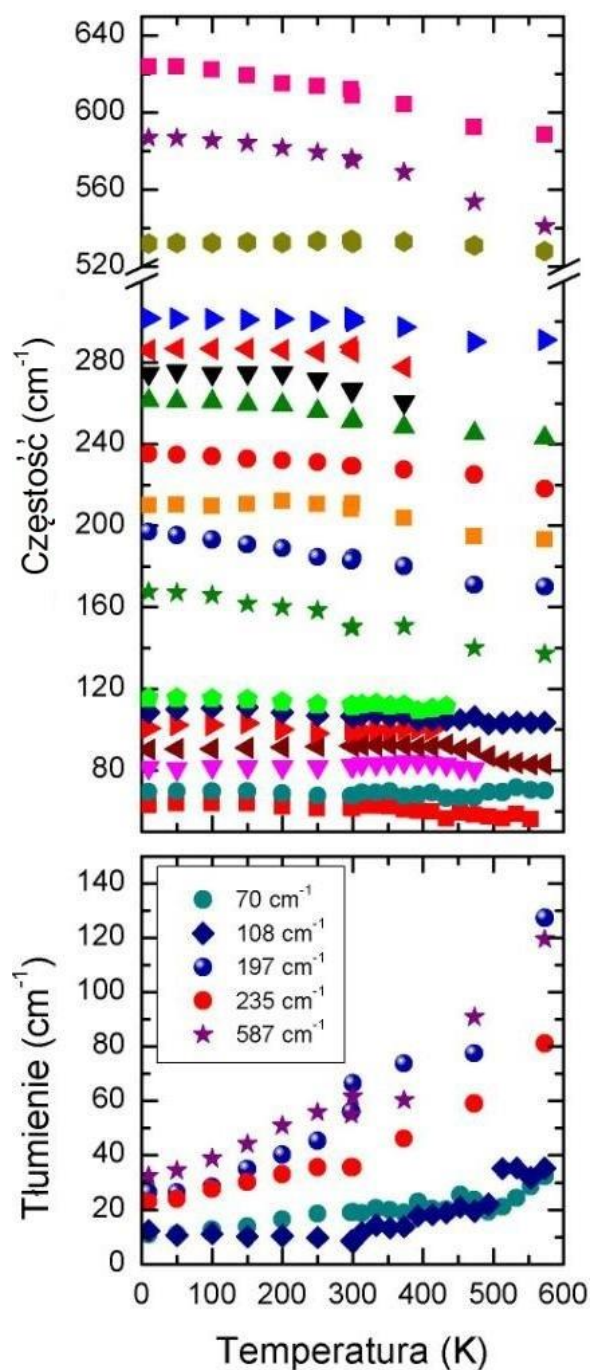
3.3.3.3. Badania ramanowskie $\text{Ag}_{0,9}\text{Li}_{0,1}\text{NbO}_3$

Analiza rozpraszania Ramana ceramiek ALN dla stężeń litu powyżej 6 procent zostanie przedstawiona na przykładzie $\text{Ag}_{0,9}\text{Li}_{0,1}\text{NbO}_3$, gdyż tylko dla tej ceramiki eksperymenty zostały przeprowadzone w całym zakresie temperatur. Podobnie jak dla pozostałych próbek w wysokich temperaturach obserwuje się wzrost absorpcji. Temperaturową ewolucję normalizowanych widm przedstawiono na rysunku 69. Podobnie jak w przypadkach wcześniej omawianych ceramiek, wraz ze wzrostem temperatury następuje obniżanie częstości modów oraz wzrost tłumienia. Widzimy także wyraźnie, że kwazi-elastyczne rozpraszanie jest najsilniejsze w pobliżu 473 K.



Rys. 69. Ewolucja temperaturowa normalizowanych widm Ramana ceramiek $\text{Ag}_{0,9}\text{Li}_{0,1}\text{NbO}_3$.

Wysokoczęstotliwościowa część widm została dopasowana przy użyciu modelu niezależnych oscylatorów tłumionych. Obliczone częstotliwości i współczynniki tłumienia wybranych modów zostały przedstawione na rysunku 70.

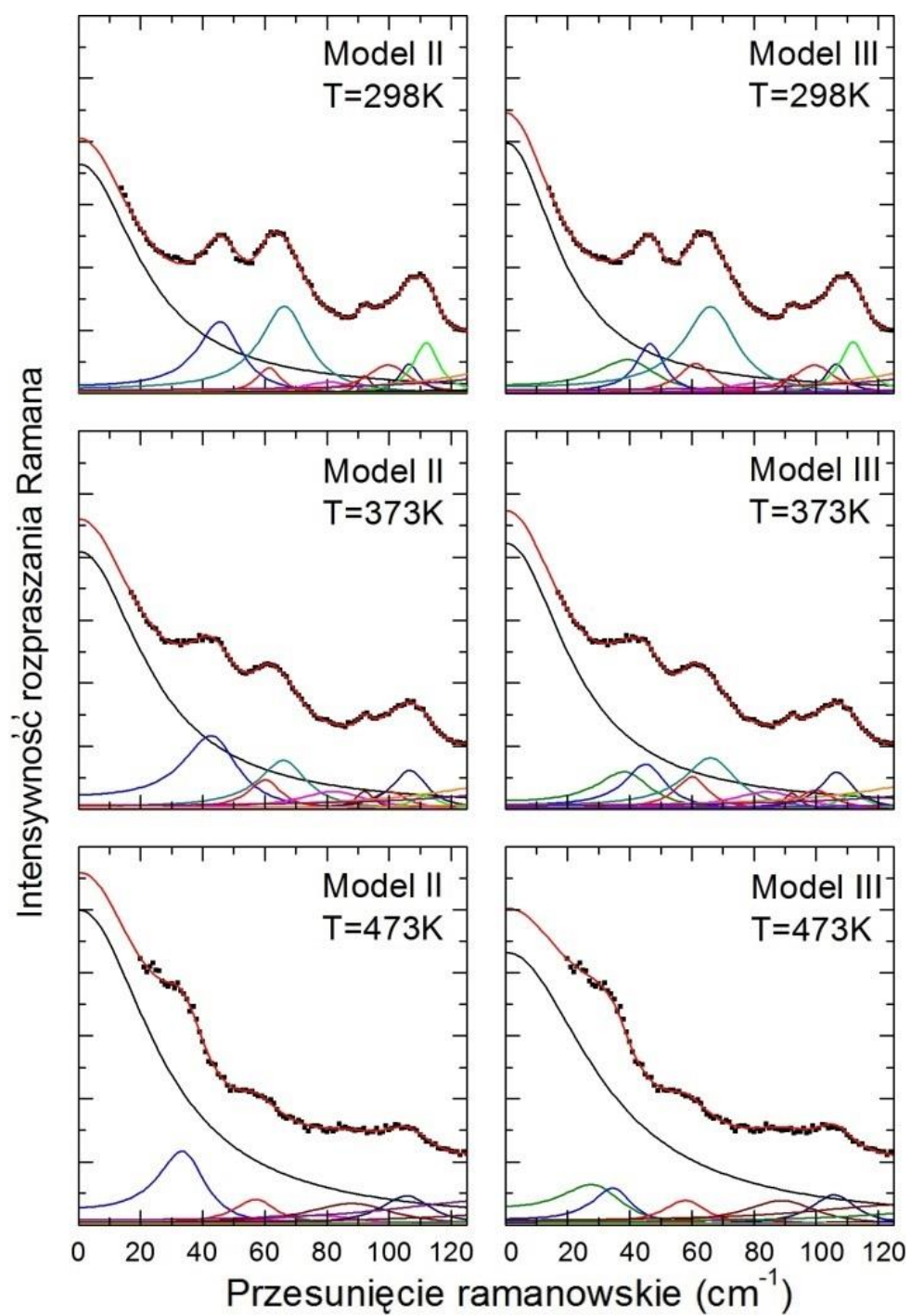


Rys. 70. Temperaturowe zależności częstotliwości i tłumień wybranych linii widma Ramana ceramiki $\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{NbO}_3$.

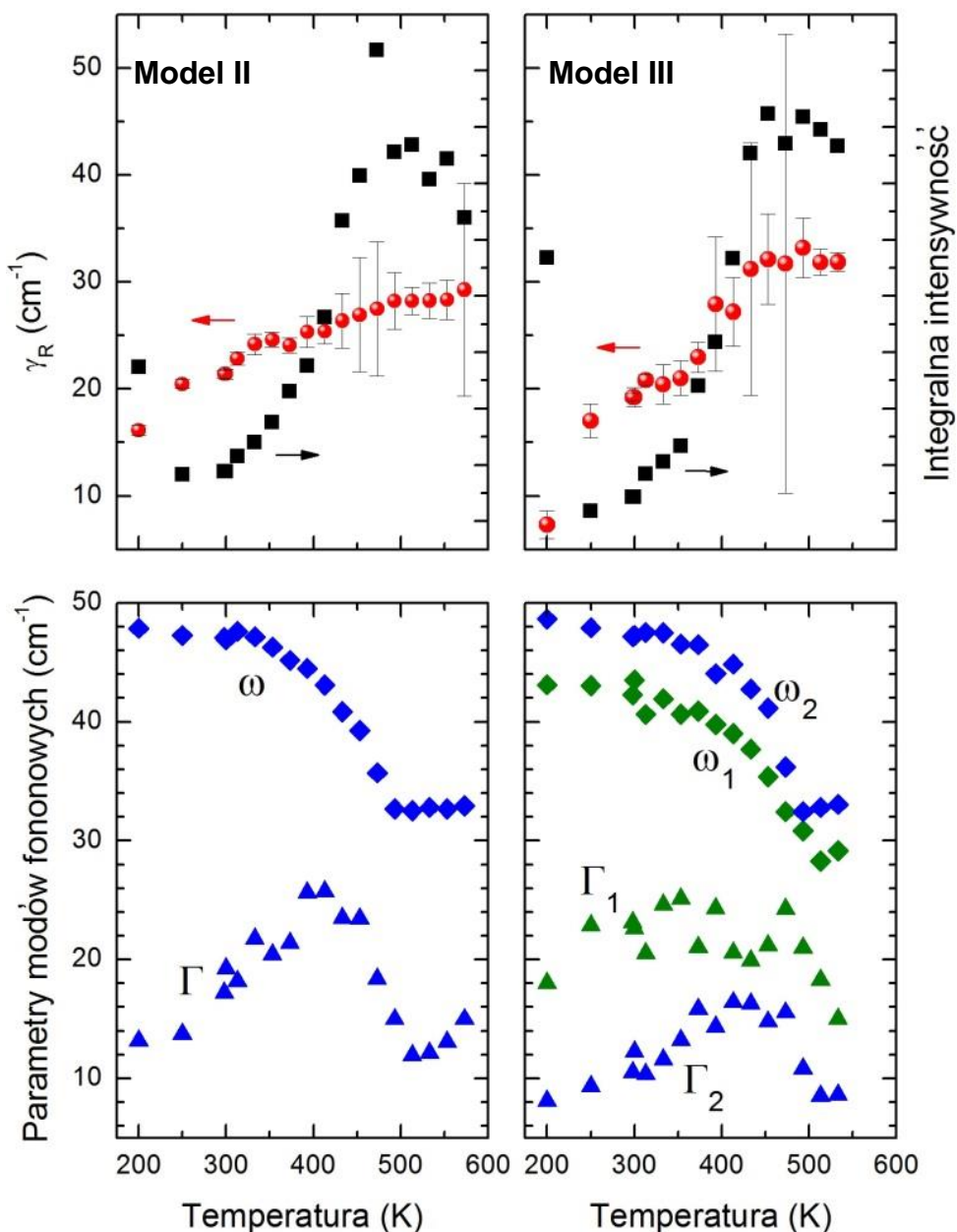
Obliczone wartości parametrów potwierdzają wcześniejszą analizę; liczby falowe maleją wraz ze wzrostem temperatury a szerokości linii rosną. Należy zauważyć, że poza znikaniem kilku linii, nie obserwuje się istotnych zmian widma ramanowskiego w temperaturze około 500 K odpowiadającej przemianie z fazy romboedrycznej R do fazy jednoskośnej M. Należy dodać, że w tym zakresie temperatur widma składają się z szerokich i nakładających się linii, co znacznie obniża wiarygodność wyników ich rozplatania. Wynik ten jest co prawda obarczony dużą niepewnością, jednak ewolucja temperaturowa widm (rys. 69) wydaje się go potwierdzać.

Z porównania widm Ramana ceramiek $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (rys. 56) wynika, że dla $x \geq 0.06$ widma mają charakter wyraźnie różny od tych obserwowanych dla mniejszych x , co związane jest ze zmianą symetrii z rombowej M_1 na romboedryczną R obserwowaną dla x z przedziału $0,05 \div 0,06$. Zmianie tej towarzyszy zmiana liczby obserwowanych drgań fononowych i zmiana temperaturowej ewolucji widm. Najlepsze wyniki dopasowania niskoczęstotliwościowej części widm uzyskano dla modelu II, zawierającego niesprzężony mod relaksacyjny i jeden mod fononowy o częstości około 50 cm^{-1} , i modelu III zawierającego ponadto dodatkowy mod fononowy o częstości około 40 cm^{-1} . Przykłady dopasowania widm przy użyciu tych modeli, w wybranych temperaturach przedstawiono na rysunku 71. Widzimy, że w przypadku ALN10 dodanie pików w okolicy 40 cm^{-1} poprawia tylko nieznacznie jakość dopasowania. Biorąc pod uwagę fakt, że intensywność tego dodatkowego pików maleje wraz ze stężeniem litu (Rys. 56), nie można wykluczyć jego niewystępowania w widmie Ramana ALN10.

Temperaturowe zależności obliczonych parametrów pików centralnego i modów fononowych przedstawiono na rysunku 72. Dla obu modeli obserwuje się bardzo podobny charakter ich temperaturowych zmian. W odróżnieniu od wyników uzyskanych dla ALN2 i ALN4, integralna intensywność pików centralnego bardzo silnie rośnie zbliżając się do przemiany fazowej R-M i w okolicy temperatury przemiany (473 K) osiąga maksimum. Wyniki te są w zgodzie z wynikami badań dielektrycznych. Częstość relaksacji γ_R rośnie ze wzrostem temperatury wykazując tendencję do nasycenia powyżej 450 K. Dla obu modeli częstości modów fononowych silnie maleją w zakresie temperatur od 300 do 470 K, a powyżej tej temperatury wykazują nieznaczny wzrost. Tłumienia tych modów rosną z temperaturą, doświadczając silnego spadku w temperaturze około 450 K. Oba (lub jedno) drgania fononowe wykazują cechy miękkiego drgania odpowiedzialnego za ferroelektryczną przemianę fazową R-M w temperaturze około 500 K.



Rys. 71. Porównanie dopasowań dla modeli II i III w trzech wybranych temperaturach.



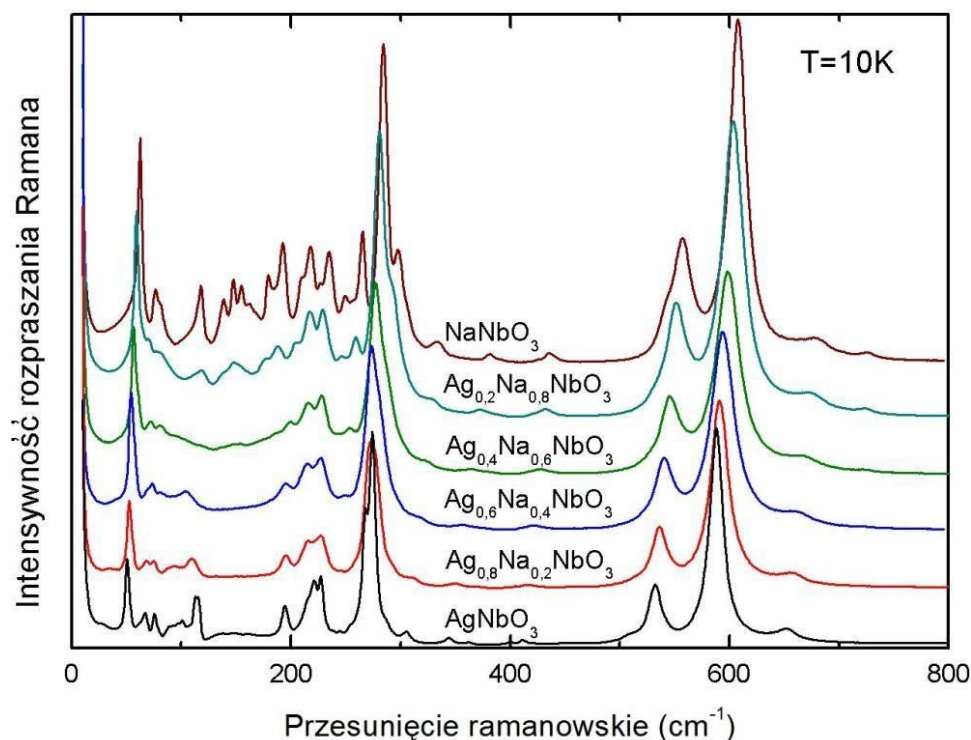
Rys. 72. Obliczone parametry piku centralnego i modu/modów fononowych dla modelu II i modelu III.

3.3.3.4. Przypisanie modów widm Ramana roztworów stałych na bazie AgNbO₃ drganiom sieci krystalicznej

Ważną częścią analizy widm Ramana jest przypisanie poszczególnym drganiom odpowiedniej symetrii jak również ustalenie, które jony biorą udział w danym drganiu. Analiza symetrii drgań wymaga wykonania spolaryzowanych eksperymentów ramanowskich

na kryształach. Dlatego w niniejszej rozprawie zostanie głównie przytoczony stan wiedzy zawartej w literaturze. Z drugiej strony, na podstawie modyfikacji widm Ramana przy zamianie jednego z jonów na inny, można wnioskować o tym, który z jonów jest odpowiedzialny za wystąpienie drgania w widmie. W związku z tym, w celu przeprowadzenia analizy, wyniki eksperymentów przeprowadzonych dla ceramic Ag_{1-x}Li_xNbO₃, prezentowanych we wcześniejszych podrozdziałach, zostały poszerzone o badania dwóch innych roztworów stałych na bazie AgNbO₃, mianowicie Ag_{1-x}Na_xNbO₃ (ANN) oraz AgTa_xNb_{1-x}O₃ (ATN).

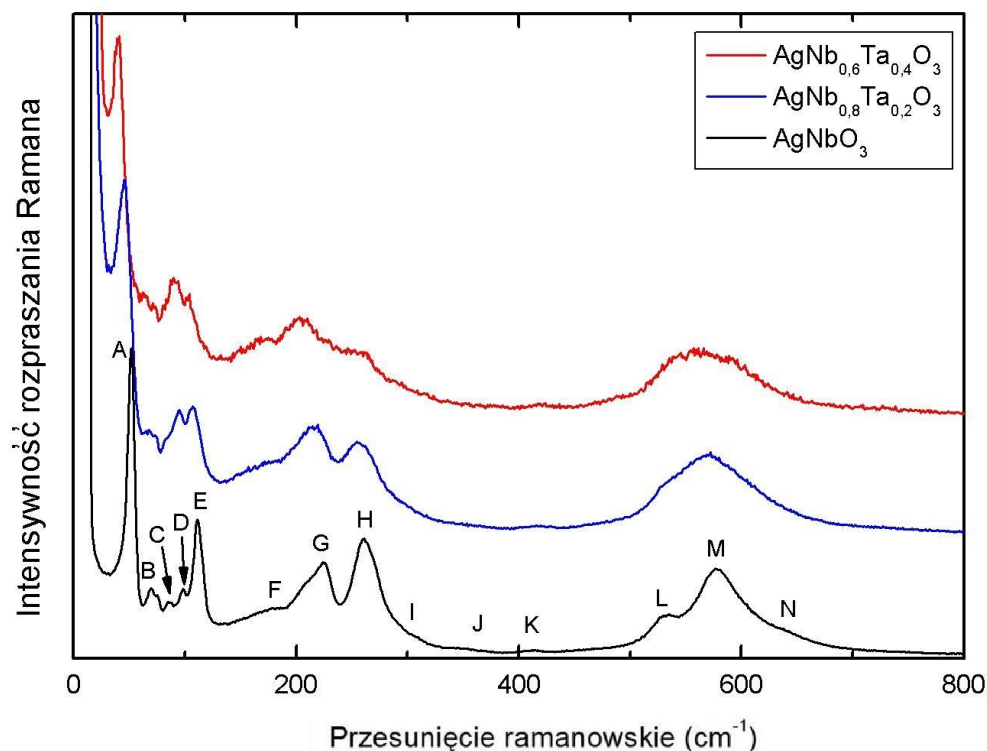
Widma Ramana Ag_{1-x}Na_xNbO₃ zmierzone w temperaturze 10 K przedstawiono na rysunku 73. Zgodnie z oczekiwaniami, wraz ze wzrostem ilości lżejszego sodu, częstotliwości niektórych modów wyraźnie rosną. Rosną także szerokości linii, co świadczy o wzroście nieporządku strukturalnego materiału. Dla $x > 0,6$ widma wykazują już cechy NaNbO₃.



Rys. 73. Widma Ramana ceramic Ag_{1-x}Na_xNbO₃ zmierzone w temperaturze 10K. Na rysunku, za pracą [128] zostały oznaczone niektóre drgania.

Z kolei widma ceramic AgTa_xNb_{1-x}O₃ ($x=0, 0,2$ i $0,4$) zmierzone w temperaturze pokojowej przedstawiono na rysunku 74. Widać wyraźnie, że wraz ze wzrostem stężenia cięższego tantalu, obniżają się częstotliwości poszczególnych modów, rośnie ich szerokość oraz maleje stosunek sygnału do szumu. Ponadto ze względu na fakt, że przy domieszkowaniu

tantalem pik centralny przesuwają się w kierunku niższych temperatur, możemy zauważyć jego obecność. Za pracą [128] na wykresach oznaczono drgania obserwowane w widmie Ramana niobianu srebra.

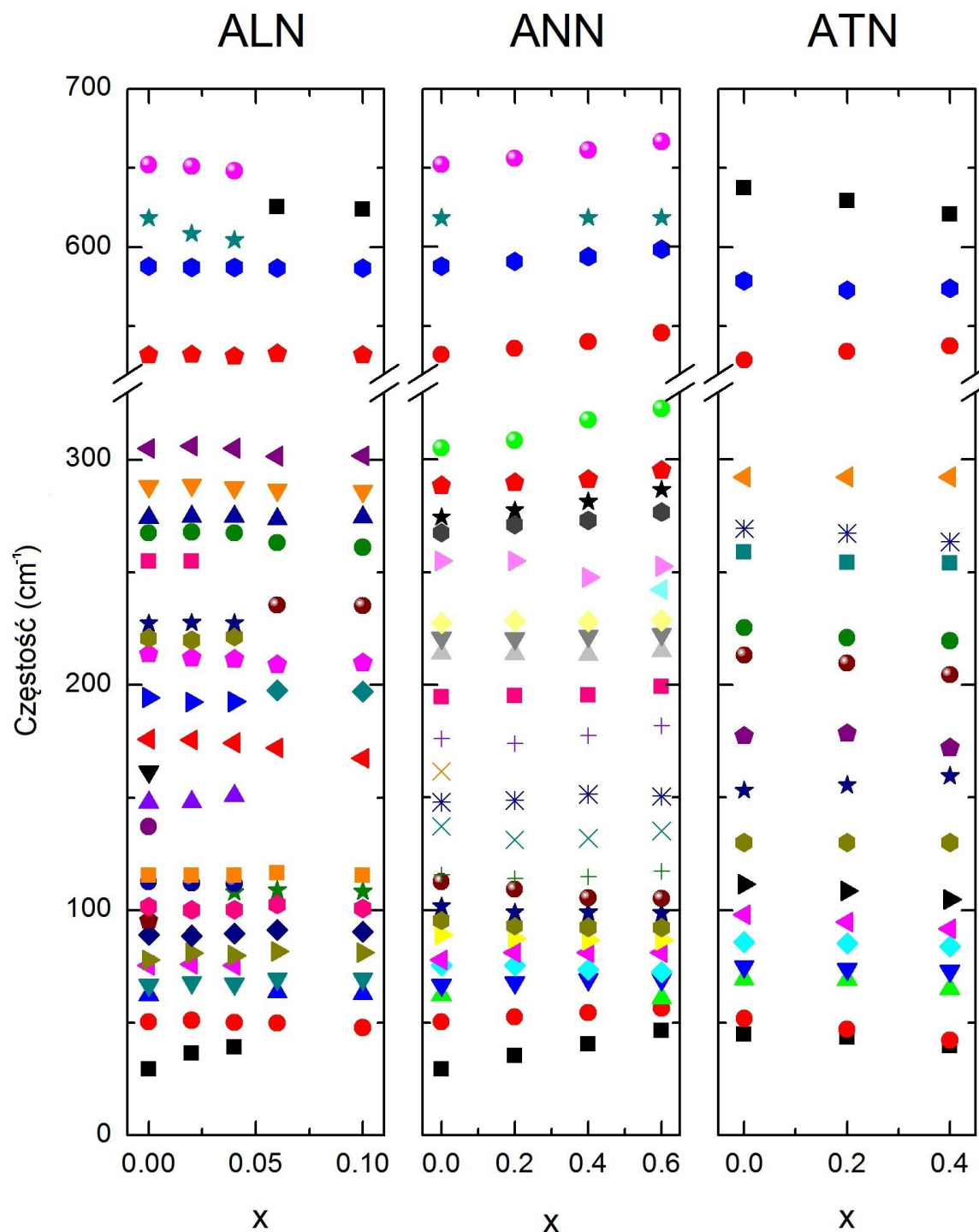


Rys. 74. Widma Ramana ceramiek $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ zmierzone w temperaturze pokojowej.

Częstości poszczególnych modów, wyznaczone przy użyciu modelu niezależnych oscylatorów harmoniczych, w funkcji zawartości podstawnika (Ta, Li i Na) w roztworach stałych ATN, ALN i ANN przedstawiono na rys. 75. Na podstawie tych zależności można stwierdzić, że mody o częstościach 35 cm^{-1} , 50 cm^{-1} (A), 67 cm^{-1} (B), 540 cm^{-1} (L), 650 cm^{-1} (N) zależne od stężenia Li i Na są związane z drganiami jonów A, a mody w 50 , 70 (B), 89 (C), 270 (H), 653 (N) cm^{-1} zależne od zawartości Ta są związane z drganiami jonów B struktury perowskitu ABO_3 .

Próby przypisywania poszczególnych modów widma Ramana odpowiednim drganiom sieci krystalicznej AgNbO_3 były podejmowane w wielu pracach eksperymentalnych i teoretycznych [80,95,96,129–135], a najpełniejszy opis można znaleźć w pracy [128]. Autorom na podstawie prac wcześniejszych udało się poszczególnym modom przypisać

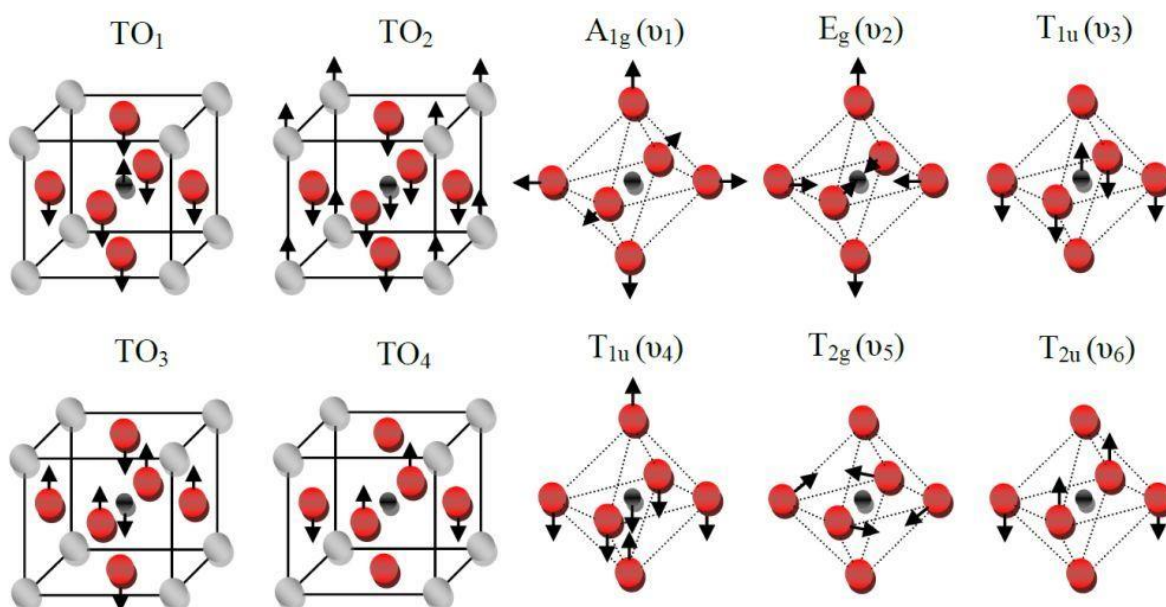
zarówno symetrię drgań jak i określić, które jony są z nimi związane. Wyniki ich analizy przedstawiono w tabeli 6, a poszczególne drgania przedstawiono na rysunku 76.



Rys. 75. Obliczone zależności liczb falowych od stężenia tantalu w temperaturze pokojowej (po lewej), od litu (pośrodku) i sodu (po stronie prawej) w temperaturze 10 K.

Tabela 6. Położenia linii fononowych AgNbO_3 i ich prawdopodobne przypisanie
(Na podstawie pracy [128]).

Mod	Przesunięcie częstości (cm^{-1})		Pochodzenie
	-180 °C	20 °C	
A	53	51,74	$\text{Ag}^{+1}/\text{Nb}^{+5}$
B	68,8	71	$\text{Ag}^{+1}/\text{Nb}^{+5}$
C	89,3	83,8	$\text{Ag}^{+1}/\text{Nb}^{+5}$
D	101	95,5	Ag^{+1}
E	114,1	109,6	obroty oktaedrów NbO_6
F	191,5	162,9	?
G	223,5	223,2	?
H	272	260,5	$E_g(\text{Nb, Ta}) + A_{1g}(\text{Nb, Ta})$
I	307,9	293,9	Nb^{+5}
J	345,5	-	Nb^{+5}
K	413,5	409,8	$T_{2g}(v_5)$ lub $T_{1u}(v_4)$
L	533.3	527.9	$E_g(v_2)$
M	588.2	578.6	$A_{1g}(v_1) + E_g(v_2)$
N	653	614.9	?
O	810	818.9	$A_{1g}(v_1)$



Rys. 76. Przesunięcia jonów związane z poszczególnymi fononami optycznymi i wewnętrznymi drganiami oktaedrów tlenowych (z pracy [128]).

Przedstawione wcześniej zależności liczb falowych od zawartości Ta, Li i Na dla roztworów stałych ATN, ALN i ANN, jak i przyporządkowanie poszczególnym drganiom związanych z nimi atomów, są zgodne z przedstawionymi w pracy [128]. Można dodać, że mod N wydaje się być związany zarówno z drganiami jonów A jak i B.

Podsumowanie rozdziału

Charakteryzacja ceramiek $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ przeprowadzone metodami dyfrakcji rentgenowskiej, mikroskopii elektronowej i spektroskopii mas jonów wtórnych, wskazała na ich dobrą jakość. Składają się one głównie z fazy perowskitowej i niewielkich domieszek faz wtórnych LiNbO_3 i metalicznego Ag. Ziarna wykazują dużą homogeniczność, a fazy wtórne pojawiają się najprawdopodobniej na granicach ziaren i w okolicach dziur. Dla koncentracji litu z przedziału $0.05 \div 0.06$ obserwuje się granicę morfo tropową pomiędzy fazą rombowa M_1 a fazą romboedryczną R.

Temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej ceramiek o $x \leq 0.05$ wykazują bardzo duże podobieństwo do tych obserwowanych dla czystego niobianu srebra, i wskazują na tą samą sekwencję przemian fazowych i naturę poszczególnych faz co w AgNbO_3 . Dla $x=0.06$ maksimum $\varepsilon(T)$ związane z przemianą M_1 - M_2 zanika, a dla $x > 0.06$ obserwuje się już tylko dwa szerokie maksima przenikalności elektrycznej związane z przemianami z ferroelektrycznej fazy R do antyferroelektrycznej fazy M, a następnie do paraelektrycznej fazy O. Ze wzrostem zawartości litu, charakter wszystkich obserwowanych przemian staje się bardziej dyfuzyjny, co świadczy o rosnącym nieporządku strukturalnym. Badania kalorymetryczne potwierdziły tę tendencję i obserwowane sekwencje przemian fazowych. Na podstawie badań dielektrycznych i kalorymetrycznych sporządzono diagramy fazowe ceramiek $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$.

Analiza wyników ramanowskiego rozpraszania światła w ceramikach $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ wskazała na związki między dynamiką sieci krystalicznej, a pojawiającym się w nich uporządkowaniem antyferroelektrycznym i jego transformacją do stanu ferrielektrycznego dla $x \leq 0.05$, oraz pojawianiem się uporządkowania ferroelektrycznego dla roztworów z koncentracją litu $x > 0.06$. Z analizy pików centralnego wynika, że zależność temperaturowa częstości relaksacji drgań relaksacyjnych ($\text{Ag}_{0.98}\text{Li}_{0.02}\text{NbO}_3$ i $\text{Ag}_{0.96}\text{Li}_{0.04}\text{NbO}_3$), związanych z

dynamiką przesunięć jonów Nb odpowiedzialnych za stan antyferroelektryczny, zmienia się w temperaturze częściowego zamrażania (T_f) i w temperaturze przemiany do fazy ferrielektrycznej (M_1 - M_2). Ponadto maksimum intensywność pików centralnego obserwowane w okolicy przemiany fazowej M_2 - M_3 dobrze koresponduje z maksimum niskoczęstotliwościowej przenikalności elektrycznej, wskazując, że wkład drgań relaksacyjnych do podatności elektrycznej jest odpowiedzialny za to szerokie maksimum zależności $\epsilon(T)$.

Natomiast analiza niskoczęstotliwościowej części widm Ramana ferroelektrycznej ceramiki $\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{NbO}_3$ pokazała, że silny pik centralny pojawia się w obszarze przemiany fazowej R-M, a niskoczęstotliwościowy mod fononowy wykazuje w tym zakresie temperatur silne mięknienie. Jest więc on miękkim drganiem odpowiedzialnym za pojawianie się stanu ferroelektrycznego.

4. Podsumowanie

W części eksperymentalnej niniejszej rozprawy przeprowadzono badania kryształów jednoosiowego ferroelektryka wolframianu bizmutu Bi_2WO_6 oraz ceramiki niestechiometrycznego niobianu srebra $\text{Ag}_x\text{NbO}_{2.5+x/2}$ i ceramiki roztworów stałych niobianu srebrowo-litowego $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$.

Analiza temperaturowej ewolucji widm ramanowskich Bi_2WO_6 wskazała, że częstotliwości kilku modów fononowych silnie maleją ze wzrostem temperatury. Pojawianie się stanu ferroelektrycznego związane z miękkim drganiem jonów wolframu o liczbie falowej 57 cm^{-1} .

Badania ceramiki niestechiometrycznego niobianu srebra $\text{Ag}_x\text{NbO}_{2.5+x/2}$ pokazały, że kilkuprocentowy nadmiar tlenku srebra w mieszaninie wyjściowej znacząco poprawia jakość ceramiki. Pomiary dyfrakcyjne i badania przemian fazowych wskazały, że ze wzrostem koncentracji srebra rośnie dystorsja rombowa, a z nią wielkość przesunięć jonów niobu i powstających elektrycznych momentów dipolowych. Prowadzi to do wzrostu oddziaływań dipolowych i przesuwania temperatur przemian fazowych, pomiędzy fazami polarnymi, w kierunku wyższych temperatur. Badania te wskazały jednoznacznie, że strukturalny nieporządek odpowiedzialny za unikalne właściwości niobianu srebra, jest jego wewnętrzną cechą i nie jest związany z niedoborem srebra.

Analiza niskoczęstotliwościowej części widm ramanowskich ceramiki $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ wskazała na związki między dynamiką sieci krystalicznej, a pojawianiem się w nich uporządkowaniem antyferroelektrycznym i jego transformacją do stanu ferrielektrycznego dla $x \leq 0.05$, oraz pojawianiem się uporządkowania ferroelektrycznego dla roztworów z koncentracją litu $x > 0.06$. Ponadto badania dielektryczne i kalorymetryczne wskazały, że ze wzrostem zawartości litu zwiększają się temperatury przemian fazowych, zwiększa się także strukturalny nieporządek.

Literatura

- [1] M.D. Fontana, G.E. Kugel, A. Kania, K. Roleder, Central Peak and Soft Mode in AgNbO_3 , *Jpn. J. Appl. Phys.* 24 (1985) 516.
- [2] A.A. Volkov, B.P. Gorshunov, G. Komandin, W. Fortin, G.E. Kugel, A. Kania, et al., High-frequency dielectric spectra of AgTaO_3 - AgNbO_3 mixed ceramics, *J. Phys. Condens. Matter.* 7 (1995) 785.
- [3] W. Fortin, G.E. Kugel, J. Grigas, A. Kania, Manifestation of Nb dynamics in Raman, microwave, and infrared spectra of the AgTaO_3 - AgNbO_3 mixed system, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 4273–4282.
- [4] I. Levin, J.C. Woicik, A. Llobet, M.G. Tucker, V. Krayzman, J. Pokorny, et al., Displacive Ordering Transitions in Perovskite-Like $\text{AgNb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, *Chem. Mater.* 22 (2010) 4987–4995.
- [5] H.U. Khan, I. Sterianou, S. Miao, J. Pokorny, I.M. Reaney, The effect of Li-substitution on the M-phases of AgNbO_3 , *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 024107.
- [6] J. Petzelt, S. Kamba, E. Buixaderas, V. Bovtun, Z. Zikmund, A. Kania, et al., Infrared and microwave dielectric response of the disordered antiferroelectric $\text{Ag}(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_3$ system, *Ferroelectrics.* 223 (1999) 235–246.
- [7] M. Pawelczyk, Phase transitions in $\text{AgTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ solid solutions, *Phase Transit.* 8 (1987).
- [8] P. Sciau, A. Kania, B. Dkhil, E. Suard, A. Ratuszna, Structural investigation of AgNbO_3 phases using x-ray and neutron diffraction, *J. Phys. Condens. Matter.* 16 (2004) 2795.
- [9] M. Yashima, S. Matsuyama, R. Sano, M. Itoh, K. Tsuda, D. Fu, Structure of Ferroelectric Silver Niobate AgNbO_3 , *Chem. Mater.* 23 (2011) 1643–1645.
- [10] O.Y. Kravchenko, G.G. Gadzhiev, Z.M. Omarov, L.A. Reznichenko, K.K. Abdullaev, O.N. Razumovskaya, et al., Phase transformations and properties of $\text{Ag}_{1-y}\text{NbO}_{3-y/2}$ ($0 \leq y \leq 0.20$) ceramics, *Inorg. Mater.* 47 (2011) 919–925.
- [11] D. Fu, M. Endo, H. Taniguchi, T. Taniyama, S. Koshihara, M. Itoh, Piezoelectric properties of lithium modified silver niobate perovskite single crystals, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 172905.
- [12] S. Wada, A. Saito, T. Hoshina, H. Kakemoto, T. Tsurumi, C. Moriyoshi, et al., Crystal Growth of Lithium-Doped Silver Niobate Single Crystals and Their Piezoelectric Properties, *Ferroelectrics.* 346 (2007) 64–71.

- [13] J. Hańderek, Wstęp do fizyki ferroelektryków, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 1971.
- [14] A. Chełkowski, Fizyka dielektryków, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1979.
- [15] R. Blinc, B. Žekš, Soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics, North-Holland Publishing Company-Amsterdam, Oxford, American Elsevier Publishing Company, INC.-New York, 1974.
- [16] C. Kittel, Wstęp do fizyki ciała stałego, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa, 1999.
- [17] R. E. Newnham, Properties of materials: anisotropy, symmetry, structure, Jiaotong University Press, Xi'an, 2006.
- [18] F. Jona, G. Shirane, Ferroelectric crystals, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1962.
- [19] M. E. Lines, A. M. Glass, Principles and applications of ferroelectrics and related materials, Clarendon Press, Oxford, 1977.
- [20] G. A. Smoleński, Fizyka Segnieta Elektrieski, Wydawnictwo Nauka, Leningrad, 1985.
- [21] N. Ortega, A. Kumar, J.F. Scott, D.B. Chrisey, M. Tomazawa, S. Kumari, et al., Relaxor-ferroelectric superlattices: high energy density capacitors, J. Phys. Condens. Matter. 24 (2012) 445901.
- [22] D. Damjanovic, Materials for high temperature piezoelectric transducers, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 3 (1998) 469–473.
- [23] S.-E. Park, T.R. Shrout, Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals, J. Appl. Phys. 82 (1997) 1804–1811.
- [24] F.S. Galasso, Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds, Pergamon Press, London, 1969.
- [25] M.S. Islam, S. Lazure, R. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, Structural and computational studies of Bi_2WO_6 based oxygen ion conductors, J. Mater. Chem. 8 (1998) 655–660.
- [26] R. Whatmore, Ferroelectric Materials, in: S.K. Prof, P.C. Dr (Eds.), Springer Handb. Electron. Photonic Mater., Springer US, 2006: pp. 597–623.
- [27] J.F. Dorrian, R.E. Newnham, D.K. Smith, M.I. Kay, Crystal structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, Ferroelectrics. 3 (1972) 17–27.

- [28] M. Maczka, W. Paraguassu, A.G.S. Filho, P.T.C. Freire, J.M. Filho, J. Hanuza, Phonon-instability-driven phase transitions in ferroelectric $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{:Eu}^{3+}$: High-pressure Raman and photoluminescence studies, *Phys. Rev. B.* 77 (2008) 094137.
- [29] M. Maczka, J. Hanuza, W. Paraguassu, A. Gomes Souza Filho, P. Tarso Cavalcante Freire, J. Mendes Filho, Phonons in ferroelectric Bi_2WO_6 : Raman and infrared spectra and lattice dynamics, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 112911.
- [30] Y. Noguchi, K. Murata, M. Miyayama, Defect control for polarization switching in Bi_2WO_6 -based single crystals, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 242916.
- [31] T. Zeng, H. Yan, H. Ning, J. Zeng, M.J. Reece, Piezoelectric and Ferroelectric Properties of Bismuth Tungstate Ceramics Fabricated by Spark Plasma Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 3108–3110.
- [32] H. Takeda, J.S. Han, M. Nishida, T. Shiosaki, T. Hoshina, T. Tsurumi, Growth and piezoelectric properties of ferroelectric mono-domain crystals, *Solid State Commun.* 150 (2010) 836–839.
- [33] N.A. McDowell, K.S. Knight, P. Lightfoot, Unusual High-Temperature Structural Behaviour in Ferroelectric Bi_2WO_6 , *Chem. – Eur. J.* 12 (2006) 1493–1499.
- [34] A. Kania, A. Niewiadomski, G.E. Kugel, Dielectric and Raman scattering studies of Bi_2WO_6 single crystals, *Phase Transit.* 86 (2013) 290–300.
- [35] N. Kim, R.-N. Vannier, C.P. Grey, Detecting Different Oxygen-Ion Jump Pathways in Bi_2WO_6 with 1- and 2-Dimensional ^{17}O MAS NMR Spectroscopy, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1952–1958.
- [36] J.C. Boivin, C. Pirovano, G. Nowogrocki, G. Mairesse, P. Labrune, G. Lagrange, Electrode–electrolyte BIMEVOX system for moderate temperature oxygen separation, *Solid State Ion.* 113–115 (1998) 639–651.
- [37] J.C. Boivin, G. Mairesse, Recent Material Developments in Fast Oxide Ion Conductors, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2870–2888.
- [38] J. Ren, W. Wang, L. Zhang, J. Chang, S. Hu, Photocatalytic inactivation of bacteria by photocatalyst Bi_2WO_6 under visible light, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1940–1943.
- [39] Q. Xiao, J. Zhang, C. Xiao, X. Tan, Photocatalytic degradation of methylene blue over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ composite under visible light irradiation, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1247–1253.
- [40] R.W. Wolfe, R.E. Newnham, M.I. Kay, Crystal structure of Bi_2WO_6 , *Solid State Commun.* 7 (1969) 1797–1801.

- [41] A.D. Rae, J.G. Thompson, R.L. Withers, Structure refinement of commensurately modulated bismuth tungstate, Bi_2WO_6 , *Acta Crystallogr. B.* 47 (1991) 870–881.
- [42] R.L. Withers, J.G. Thompson, A.D. Rae, The crystal chemistry underlying ferroelectricity in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, and Bi_2WO_6 , *J. Solid State Chem.* 94 (1991) 404–417.
- [43] K.S. Knight, The Crystal Structure of Russellite; a Re-Determination Using Neutron Powder Diffraction of Synthetic Bi_2WO_6 , *Mineral. Mag.* 56 (1992) 399–409.
- [44] K.S. Knight, The crystal structure of ferroelectric Bi_2WO_6 at 961 K, *Ferroelectrics*. 150 (1993) 319–330.
- [45] R. Machado, M.G. Stachiotti, R.L. Migoni, A.H. Tera, First-principles determination of ferroelectric instabilities in Aurivillius compounds, *Phys. Rev. B.* 70 (2004) 214112.
- [46] M. Mączka, L. Macalik, S. Kojima, Temperature-dependent Raman scattering study of cation-deficient Aurivillius phases: Bi_2WO_6 and $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$, *J. Phys. Condens. Matter.* 23 (2011) 405902.
- [47] P.R. Graves, G. Hua, S. Myhra, J.G. Thompson, The Raman Modes of the Aurivillius Phases: Temperature and Polarization Dependence, *J. Solid State Chem.* 114 (1995) 112–122.
- [48] H.C. Gupta, Archana, V. Luthra, Lattice dynamical investigations for Raman and infrared frequencies of Bi_2WO_6 , *J. Mol. Struct.* 1005 (2011) 53–58.
- [49] M.H. Francombe, B. Lewis, Structural and electrical properties of silver niobate and silver tantalate, *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 175–178.
- [50] H. Iwasaki, T. Ikeda, Studies on the System $\text{Na}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$, *J. Phys. Soc. Jpn.* 18 (1963) 157–163.
- [51] I. Levin, V. Krayzman, J.C. Woicik, J. Karapetrova, T. Proffen, M.G. Tucker, et al., Structural changes underlying the diffuse response in AgNbO_3 , *Phys Rev B.* 79 (2009) 14.
- [52] M. Łukaszewski, M. Pawełczyk, J. Hańderek, A. Kania, On the phase transitions in silver niobate AgNbO_3 , *Phase Transit.* 3 (1983) 247–257.
- [53] A.C. Sakowski-Cowley, K. Łukaszewicz, H.D. Megaw, The structure of sodium niobate at room temperature, and the problem of reliability in pseudosymmetric structures, *Acta Crystallogr. B.* 25 (1969) 851–865.
- [54] A.M. Glazer, The classification of tilted octahedra in perovskites, *Acta Crystallogr. B.* 28 (1972) 3384–3392.

- [55] R. Comes, M. Lambert, A. Guinier, The chain structure of BaTiO₃ and KNbO₃, *Solid State Commun.* 6 (1968) 715–719.
- [56] S. Miga, A. Kania, J. Dec, Freezing of the Nb⁵⁺ ion dynamics in AgNbO₃ studied by linear and nonlinear dielectric response, *J. Phys. Condens. Matter.* 23 (2011) 155901.
- [57] M. Hafid, G. Kugel, A. Kania, K. Roleder, Influence of the Niobium Ions on the Structural Phase-Transitions of AgTa_{1-x}Nb_xO₃ Solid-Solutions, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 88 (1991) 2249–2254.
- [58] A. Kania, J. Kwapulinski, Ag_{1-x}Na_xNbO₃ (ANN) solid solutions: from disordered antiferroelectric AgNbO₃ to normal antiferroelectric NaNbO₃, *J. Phys. Condens. Matter.* 11 (1999) 8933.
- [59] M. Valant, D. Suvorov, New high-permittivity AgNb_{1-x}Ta_xO₃ microwave ceramics: Part II, dielectric characteristics, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 88–93.
- [60] M. Valant, D. Suvorov, C. Hoffmann, H. Sommariva, Ag(Nb,Ta)O₃-based ceramics with suppressed temperature dependence of permittivity, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 2647–2651.
- [61] H.T. Kim, T. Shrout, C. Randall, M. Lanagan, Low-Temperature Sintering and Dielectric Properties of Ag(Nb,Ta)O₃ Composite Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 2738–2744.
- [62] A. Kania, Dielectric properties of Ag_{1-x}A_xNbO₃ (A: K, Na and Li) and AgNb_{1-x}Ta_xO₃ solid solutions in the vicinity of diffuse phase transitions, *J. Phys. Appl. Phys.* 34 (2001) 1447.
- [63] S. Wada, S. Uraki, H. Kakemoto, T. Tsurumi, Growth of Silver Niobate Single Crystals and Their Dielectric Properties, *J. Ceram. Soc. Jpn. Suppl.* 112 (2004) S780–S784.
- [64] K.H. Ryu, J.A. Cho, T.K. Song, M.-H. Kim, S.-S. Kim, H.-S. Lee, et al., Microstructure and Piezoelectric Properties of Lead-Free Niobate Ceramics, *Ferroelectrics.* 338 (2006) 57–63.
- [65] A. Kania, S. Miga, Preparation and dielectric properties of Ag_{1-x}Li_xNbO₃ (ALN) solid solutions ceramics, *Mater. Sci. Eng. B.* 86 (2001) 128–133.
- [66] S. Wada, A. Saito, T. Hoshina, H. Kakemoto, T. Tsurumi, C. Moriyoshi, et al., Growth of Large-Scale Silver Lithium Niobate Single Crystals and Their Piezoelectric Properties, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) 7389.

- [67] A. Kania, K. Roleder, Ferroelectricity in $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ solid solutions, *Ferroelectr. Lett. Sect. 2* (1984) 51–54.
- [68] V. Porokhonsky, V. Bovtun, S. Kamba, E. Buixaderas, J. Petzelt, A. Kania, et al., Microwave dielectric properties of the $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ($x = 0 \div 0.06$) ceramics, *Ferroelectrics*. 238 (2000) 131–138.
- [69] A. Saito, S. Uraki, H. Kakemoto, T. Tsurumi, S. Wada, Growth of lithium doped silver niobate single crystals and their piezoelectric properties, *Mater. Sci. Eng. B*. 120 (2005) 166–169.
- [70] H.U. Khan, I. Sterianou, Y. Han, J. Pokorny, I.M. Reaney, Phase transitions in $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ solid solutions, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 064117.
- [71] D. Fu, M. Itoh, S. Koshihara, Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric behaviors of $\text{AgNbO}_3\text{--KNbO}_3$ solid solution, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 104104.
- [72] D.F. Weirauch, V.J. Tennery, Electrical, X-Ray, and Thermal Expansion Studies in the System $\text{KNbO}_3\text{--AgNbO}_3$, *J. Am. Ceram. Soc.* 50 (1967) 671–673.
- [73] M. Łukaszewski, Pewne własności dielektryczne AgNbO_3 , *Pr. Fiz. UŚl.* 4 (1976) 137–144.
- [74] A. Kania, Anisotropic dielectric properties of AgNbO_3 single crystals, *Ferroelectrics*. 404 (2010) 152–156.
- [75] A. Kania, K. Roleder, M. Łukaszewski, The ferroelectric phase in AgNbO_3 , *Ferroelectrics*. 52 (1983) 265–269.
- [76] G.E. Kugel, M. Hafid, A. Kania, K. Roleder, M.D. Fontana, Raman spectroscopy of the ferroelectric phase transition in $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ solid solutions, *Ferroelectrics*. 80 (1988) 149–152.
- [77] D. Fu, M. Endo, H. Taniguchi, T. Taniyama, M. Itoh, AgNbO_3 : A lead-free material with large polarization and electromechanical response, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 252907.
- [78] T. Zhang, C. Zhang, L. Wang, Y. Chai, S. Shen, Y. Sun, et al., Low-Temperature Phase Transition in AgNbO_3 , *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 1895–1898.
- [79] A. Kania, $\text{AgTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ solid solutions-dielectric properties and phase transitions, *Phase Transit.* 3 (1983) 131–140.
- [80] A. Kania, K. Roleder, G.E. Kugel, M.D. Fontana, Raman scattering, central peak and phase transitions in AgNbO_3 , *J. Phys. C Solid State Phys.* 19 (1986) 9.

- [81] A. Kania, M. Hafid, G.E. Kugel, M.D. Fontana, K. Roleder, Niobium-induced central peak in $\text{AgTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ solid solutions, *Ferroelectrics*. 80 (1988) 141–144.
- [82] R.E. Cohen, Origin of ferroelectricity in perovskite oxides, *Nature*. 358 (1992) 136–138.
- [83] D. Fu, M. Endo, T. Taniguchi, M. Taniyama, S. Koshihara, Ferroelectricity of Li-doped silver niobate $(\text{Ag,Li})\text{NbO}_3$, *J Phys Condens Mat*. 23 (2011) 7.
- [84] D.I. Bilc, D.J. Singh, Frustration of Tilts and A-Site Driven Ferroelectricity in KNbO_3 - LiNbO_3 Alloys, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 147602.
- [85] J.J. van der Klink, D. Rytz, F. Borsa, U.T. Höchli, Collective effects in a random-site electric dipole system: $\text{KTaO}_3 : \text{Li}$, *Phys. Rev. B*. 27 (1983) 89–101.
- [86] R.M. Henson, R.R. Zeyfang, K.V. Kiehl, Dielectric and Electromechanical Properties of $(\text{Li, Na})\text{NbO}_3$ Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 60 (1977) 15–17.
- [87] V.B. Nalbandian, B.S. Medvediev, I.N. Beliaev, Study of the AgNbO_3 - LiNbO_3 systems, *Izv SSSR Neorg Mater*. 16 (1980).
- [88] A. Saito, S. Uraki, H. Kakemoto, T. Tsurumi, S. Wada, Growth of silver lithium niobate single crystals and their piezoelectric properties, in: 2004 14th IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectr. 2004 ISAF-04, 2004: pp. 201–204.
- [89] M. Hafid, G.E. Kugel, A. Kania, K. Roleder, M.D. Fontana, Study of the phase transition sequence of mixed silver tantalate-niobate $(\text{AgTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3)$ by inelastic light scattering, *J. Phys. Condens. Matter*. 4 (1992) 2333.
- [90] A. Kania, G. Kugel, K. Roleder, M. Pawelczyk, M. Hafid, M. Fontana, et al., Study of the Structural Phase-Transition Sequence of AgTaO_3 by Raman-Spectroscopy, *Ferroelectrics*. 80 (1988) 785–788.
- [91] M.D. Fontana, A. Ridah, G.E. Kugel, C. Carabatos-Nedelec, The intrinsic central peak at the structural phase transitions in KNbO_3 , *J. Phys. C Solid State Phys*. 21 (1988) 5853.
- [92] M.D. Fontana, H. Idrissi, G.E. Kugel, K. Wojcik, Raman spectrum in PbTiO_3 re-examined: dynamics of the soft phonon and the central peak, *J. Phys. Condens. Matter*. 3 (1991) 8695.
- [93] S.M. Shapiro, J.D. Axe, G. Shirane, T. Riste, Critical Neutron Scattering in SrTiO_3 and KMnF_3 , *Phys. Rev. B*. 6 (1972) 4332–4341.
- [94] T. Riste, E.J. Samuelsen, K. Otnes, J. Feder, Critical behaviour of SrTiO_3 near the 105°K phase transition, *Solid State Commun*. 9 (1971) 1455–1458.

- [95] G. Kugel, M. Fontana, M. Hafid, K. Roleder, A. Kania, M. Pawelczyk, A Raman-Study of Silver Tantalate (AgTaO_3) and Its Structural Phase-Transition Sequence, *J. Phys. C-Solid State Phys.* 20 (1987) 1217–1230.
- [96] H.P. Soon, H. Taniguchi, M. Itoh, Dielectric and soft-mode behaviors of AgTaO_3 , *Phys. Rev. B.* 81 (2010) 104105.
- [97] A. Kania, G.E. Kugel, K. Roleder, M.D. Fontana, Raman study of $\text{AgTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ system and the influence of Nb ions on the phase transition sequence, *Ferroelectrics.* 107 (1990) 109–113.
- [98] H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, Role of Ag^+ in the Band Structures and Photocatalytic Properties of AgMO_3 (M: Ta and Nb) with the Perovskite Structure, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 12441–12447.
- [99] D. Arney, C. Hardy, B. Greve, P.A. Maggard, Flux synthesis of AgNbO_3 : Effect of particle surfaces and sizes on photocatalytic activity, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 214 (2010) 54–60.
- [100] D. Elwell, H. J. Scheel, *Crystal Growth from High-Temperature Solutions*, Academic Press, London, 1975.
- [101] H. Newkirk, J. Liebertz, A. Kockel, P. Quadflie, Growth, Crystallography and Dielectric Properties of Bi_2WO_6 , *Ferroelectrics.* 4 (1972) 51.
- [102] V. Yanovskii, V. Voronkova, Polymorphism and Properties of Bi_2WO_6 and Bi_2MoO_6 , *Phys. Status Solidi -Appl. Res.* 93 (1986) 57–66.
- [103] V.K. Yanovsky, V.I. Voronkova, Flux growth and characteristics of some ferroelectric and related crystals, *J. Cryst. Growth.* 52, Part 2 (1981) 654–659.
- [104] A. Grandin De L'Eprevier, D.A. Payne, Flux growth of bismuth tungstate, Bi_2WO_6 , *J. Cryst. Growth.* 54 (1981) 217–222.
- [105] R. Pampuch, *Materiały ceramiczne*, PWN, Warszawa, 1988.
- [106] P. Boch, J.-C. Niepce, *Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications*, John Wiley & Sons, 2010.
- [107] D. Schultze, *Termiczna analiza różnicowa*, PWN, 1974.
- [108] Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Wydanie 2, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1975.
- [109] D.A. Long, *Raman spectroscopy*, McGraw-Hill International Book Company, New York, London, Paris, Tokyo, 1977.

- [110] D.A. Long, The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules, John Wiley Sons Ltd., Chichester, West Sussex Engl., 2002.
- [111] R.J.D. Tilley, Understanding Solids: The Science of Materials, John Wiley & Sons, 2004.
- [112] M. Kosevich, The Crystal Lattice: Phonons, Solitons, Dislocations, Superlattices, Second Edition, WILEY-VCH, Weinheim, 2005.
- [113] G. Gauglitz, T. Vo-Dinh, eds., Handbook of Spectroscopy, WILEY-VCH, Weinheim, 2003.
- [114] D.C. Smith, C. Carabatos-Nedelec, Raman Spectroscopy Applied to Crystals: Phenomena and Principles, Concepts and Conventions, in: I.R. Lewis, H.G.M. Edwards (Eds.), Handb. Raman Spectrosc. Res. Lab. Process Line, CRC Press, New York, 2001.
- [115] O. Joubert, A. Jouanneaux, M. Ganne, Crystal structure of low-temperature form of bismuth vanadium oxide determined by rietveld refinement of X-ray and neutron diffraction data (α - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$), Mater. Res. Bull. 29 (1994) 175–184.
- [116] R. Stumpe, D. Wagner, D. Bäuerle, Influence of bulk and interface properties on the electric transport in ABO_3 perovskites, Phys. Status Solidi A. 75 (1983) 143–154.
- [117] P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A.V. Pronin, A.I. Ritus, A.A. Volkov, A. Loidl, Origin of apparent colossal dielectric constants, Phys. Rev. B. 66 (2002) 052105.
- [118] E.P. Kharitonova, V.I. Voronkova, V.K. Yanovskii, Electrical Conductivity of Bi_2WO_6 Crystals Doped with Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+} , Inorg. Mater. 41 (2005) 757–759.
- [119] M. Ahtee, A.M. Glazer, Lattice parameters and tilted octahedra in sodium–potassium niobate solid solutions, Acta Crystallogr. Sect. A. 32 (1976) 434–446.
- [120] A. Kania, An additional phase transition in silver niobate AgNbO_3 , Ferroelectrics. 205 (1998) 19–28.
- [121] M. Verwerft, D. Van Dyck, V. a. M. Brabers, J. van Landuyt, S. Amelinckx, Electron Microscopic Study of the Phase Transformations in AgNbO_3 , Phys. Status Solidi A. 112 (1989) 451–466.
- [122] O.P. Nautiyal, S.C. Bhatt, Preparation and Characterization of Lithium Doped Silver Niobate Perovskite System, Am. J. Mater. Sci. 1 (2011) 1–4.
- [123] L. Luo, W. Ge, S. Wada, C. Farley, H. Luo, J. Li, et al., Influence of Conductivity on Raman Scattering Intensity in Li-modified AgNbO_3 Crystals, Ferroelectrics. 470 (2014) 212–220.

- [124] Y. Sakabe, T. Takeda, Y. Ogiso, N. Wada, Ferroelectric Properties of (Ag, Li)(Nb, Ta)O₃ Ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 5675.
- [125] S.J. Lin, D.P. Chiang, Y.F. Chen, C.H. Peng, H.T. Liu, J.K. Mei, et al., Raman scattering investigations of the low-temperature phase transition of NaNbO₃, *J. Raman Spectrosc.* 37 (2006) 1442–1446.
- [126] A. Kania, E. Jahfel, G.E. Kugel, K. Roleder, M. Hafid, A Raman investigation of the ordered complex perovskite, *J. Phys. Condens. Matter.* 8 (1996) 4441.
- [127] E. Bouziane, M.D. Fontana, M. Ayadi, Study of the low-frequency Raman scattering in NaNbO₃ crystal, *J. Phys. Condens. Matter.* 15 (2003) 1387.
- [128] H.U. Khan, K. Alam, M. Mateenullah, B.S. Haq, Synthesis and characterization of solid solution Ag(Nb_xTa_{1-x})O₃ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.1), *J. Eur. Ceram. Soc.* W Druku. (2015).
- [129] L. Cao, L. Li, P. Zhang, H. Wu, Q. Liao, Synthesis and dielectric properties of Ag(Nb_{0.6}Ta_{0.4})O₃ ceramics prepared by solid-state and sol-gel methods, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 5919–5925.
- [130] K. Kakimoto, K. Akao, Y. Guo, H. Ohsato, Raman Scattering Study of Piezoelectric (Na_{0.5} K_{0.5})NbO₃-LiNbO₃ Ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 7064–7067.
- [131] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto, Normal mode determination in crystals, *J. Raman Spectrosc.* 10 (1981) 253–290.
- [132] Y. Hu, H. Gu, Z. Hu, H. Wang, Structural and optical properties of KTa_{0.77}Nb_{0.23}O₃ nanoplates synthesized by hydrothermal method, *J. Colloid Interface Sci.* 310 (2007) 292–296.
- [133] S.D. Ross, The vibrational spectra of lithium niobate, barium sodium niobate and barium sodium tantalate, *J. Phys. C Solid State Phys.* 3 (1970) 1785.
- [134] Z.X. Shen, X.B. Wang, M.H. Kuok, S.H. Tang, Raman scattering investigations of the antiferroelectric-ferroelectric phase transition of NaNbO₃, *J. Raman Spectrosc.* 29 (1998) 379–384.
- [135] M. Fontana, G. Metrat, J. Servoin, F. Gervais, Infrared-Spectroscopy in KNbO₃ Through the Successive Ferroelectric Phase-Transitions, *J. Phys. C-Solid State Phys.* 17 (1984) 483–514.